

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Grégory CHATEL

Thèse dirigée par **Pr. Micheline DRAYE**
et codirigée par **Pr. Bruno ANDRIOLETTI**

préparée au sein du
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement
(Université de Savoie)
et du **Laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement**
(Université Claude Bernard, Lyon I)
dans l'École Doctorale SISEO

**Liquides ioniques et ultrasons
pour l'époxydation d'oléfines :
combinaison synergique
plus éco-compatible**

Thèse soutenue publiquement le **18 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Isabelle RICO-LATTES

Directrice de Recherche CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, Rapportrice

M. Thierry OLLEVIER

Professeur titulaire, Université Laval, Québec, Rapporteur

M. Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur des Universités, Université de Savoie, Chambéry, Président du jury

M. Sergueï NIKITENKO

Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Examinateur

M. Pascal LIGNIER

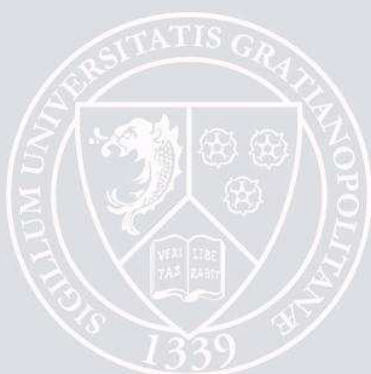
Chercheur, Sasol Technology UK Ltd., St. Andrews, Membre invité

Mme Micheline DRAYE

Professeur des Universités, Université de Savoie, Chambéry, Directrice de thèse

M. Bruno ANDRIOLETTI

Professeur des Universités, Université Claude Bernard, Lyon I, Co-Directeur de thèse



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Grégory CHATEL

Thèse dirigée par **Pr. Micheline DRAYE**
et codirigée par **Pr. Bruno ANDRIOLETTI**

préparée au sein du

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (Université de Savoie)

et du

Laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement (Université Claude Bernard, Lyon I)
dans l'**École Doctorale SISEO**

Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible

Thèse soutenue publiquement le **18 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Isabelle RICO-LATTES

Directrice de Recherche CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, Rapportrice

M. Thierry OLLEVIER

Professeur titulaire, Université Laval, Québec, Rapporteur

M. Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur des Universités, Université de Savoie, Chambéry, Président du jury

M. Sergueï NIKITENKO

Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Examineur

M. Pascal LIGNIER

Chercheur, Sasol Technology UK Ltd., St. Andrews, Membre invité

Mme Micheline DRAYE

Professeur des Universités, Université de Savoie, Chambéry, Directrice de thèse

M. Bruno ANDRIOLETTI

Professeur des Universités, Université Claude Bernard, Lyon I, Co-Directeur de thèse

Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible

Résumé :

Dans le contexte actuel du développement durable, l'industrie chimique, souvent montrée du doigt par les institutions et le grand public pour son impact négatif sur l'Homme et l'environnement, doit développer des voies de synthèse compétitives et plus éco-compatibles. La préparation d'époxydes à partir d'oléfines représente aujourd'hui un enjeu essentiel du point de vue de la production d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique.

Basé sur les nombreuses études publiées dans la littérature, ce travail de thèse a eu pour objectif d'étudier le potentiel des liquides ioniques, solvants novateurs aux propriétés uniques, et des ultrasons de puissance, méthode non conventionnelle d'activation, pour l'époxydation d'oléfines catalysée par des porphyrines métallées. Les protocoles expérimentaux de synthèse des liquides ioniques sélectionnés ont été améliorés au regard des principes de la chimie verte et évalués par des indicateurs spécifiques. Ensuite, les mécanismes des réactions d'époxydation ont été mis en évidence grâce à l'utilisation de porphyrines chirales et à l'étude des paramètres sonochimiques en milieu liquide ionique. Finalement, la stabilité des liquides ioniques sous irradiation ultrasonore a été étudiée ; ainsi, leurs produits de dégradation et leurs mécanismes de formation ont été identifiés.

Mots-clés : liquides ioniques ; ultrasons ; époxydation ; porphyrine ; catalyse ; chimie verte.

Ionic liquids and ultrasound assisted epoxidation of olefins: a green and synergic combination


Abstract:

In the current context of sustainable development, the chemical industry, often pointed at by the institutions and the general public for its negative impact on humans and the environment, needs to develop more competitive and more eco-friendly synthetic routes. The preparation of epoxides from olefins is today a critical issue in terms of production of key intermediates for the chemical industry.

Based on numerous studies published in the literature, this PhD thesis has aimed at investigating the potential of ionic liquids, innovative solvents with unique properties, and power ultrasound, unconventional method of activation, for the epoxidation of olefins catalyzed by metalloporphyrins. The experimental protocols used for the synthesis of the selected ionic liquids have been improved according to the principles of green chemistry and evaluated by specific indicators. Then, the mechanisms of epoxidation reactions have been evidenced thanks to the use of chiral porphyrins and the study of sonochemical parameters in ionic liquids medium. Finally, the stability of ionic liquids under ultrasonic irradiation has been studied. Their degradation products and their formation mechanisms have been identified.

Keywords: ionic liquids; ultrasound; epoxidation; porphyrin; catalysis; green chemistry.

*« Si en te baignant tu as échappé au crocodile,
prends garde au léopard sur la berge. »*

Proverbe sud-africain 

REMERCIEMENTS

Je souhaite débiter ce manuscrit de thèse en adressant mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ces travaux de doctorat. Je tiens d'abord à remercier les membres du jury qui participent à l'évaluation de ces études de thèse :

Mes premiers remerciements s'adressent directement à Isabelle RICO-LATTES, Directrice de Recherche au CNRS à l'Université Paul Sabatier à Toulouse, et à Thierry OLLEVIER, Professeur titulaire au Département de Chimie de l'Université Laval, à Québec. Ils m'ont tous deux fait l'honneur d'accepter de lire ce manuscrit de thèse et d'apprécier la valeur de mon travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Sergueï NIKITENKO de m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) et de m'avoir permis, à travers nos discussions très constructives, d'enrichir mes connaissances en sonochimie. Merci d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit de thèse.

Je remercie ensuite Emmanuel NAFFRECHOUX, Professeur à l'Université de Savoie, de m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) et de m'accorder l'honneur de participer à ce jury de thèse. Merci pour tous ces conseils concernant les ultrasons, la spectrométrie UV-Visible et plus globalement, concernant les choix à faire dans le domaine de la Recherche. Merci aussi pour cet humour taquin et subtil (ou presque) que j'ai beaucoup apprécié.

Un énorme merci à mes directeurs de thèse pour leur soutien, leur travail, leur culture et pour la correction de ce manuscrit. Merci à eux pour leur humour et leur grande humanité :

Micheline DRAYE, Professeur à l'Université de Savoie. Je te remercie sincèrement de m'avoir donné le goût de la Recherche en laboratoire, du temps que tu m'as toujours accordé, de m'avoir permis de partir « en voyages » pour participer à de nombreux congrès scientifiques dans lesquels j'ai beaucoup appris. Merci pour tes conseils, ton aide et ton soutien à tous les niveaux. Et même si je ne sais toujours pas si un violon possède quatre ou cinq cordes, j'ai vraiment énormément appris, sous ta direction, pendant ces trois années de thèse. J'espère sincèrement que nous poursuivrons cette collaboration dans les années à venir.

Bruno ANDRIOLETTI, Professeur à l'Université Claude Bernard. Merci de m'avoir accueilli au laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement (CASYEN) dans les meilleures conditions possibles. Merci pour tes conseils et ta disponibilité tout au long de ces trois années. Merci également pour les « cadeaux » de laboratoire que tu m'as offerts pour compléter ma collection chambérienne (étuve, évaporateur rotatif et bien d'autres). Et même si je t'ai finalement distancé lors du semi-marathon sur les bords du Lac d'Annecy,

j'espère sincèrement, que nous pourrons continuer à travailler ensemble, dans la suite de ma carrière, d'une façon ou d'une autre.

Merci également à mes deux autres co-encadrantes, sur les campus chambérien et lyonnais pour les nombreuses discussions et la relecture de ce manuscrit.

Nathalie KARDOS, Maître de Conférences à l'Université de Savoie. Merci notamment pour les conseils que tu as pu me donner concernant l'enseignement, en tant que tutrice. Merci également pour ta bonne humeur, tes madeleines et ta confiture maison.

Catherine GOUX-HENRY, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard. Merci pour ta réelle sympathie et pour tous les services à distance que tu m'as rendus, quand je ne pouvais pas être à Lyon, des analyses d'échantillons aux publications récupérées. Merci d'avoir veillé pour que tout se passe bien lors de mes venues à Lyon.

Que toutes les personnes qui ont permis la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance. Chacun à son niveau a contribué à ce projet, à travers conseils, soutien, discussions ou autres aides techniques.

Je remercie très chaleureusement tous les membres du LCME. Merci aux doctorants, partis avant moi vers d'autres horizons ou tout fraîchement arrivés : j'ai été fier de vous représenter au *Conseil du Laboratoire* où vous m'avez élu pour cette dernière année. Je remercie en particulier mon collègue Youssouf TRAORE avec qui j'ai partagé le bureau 126 du 1^{er} étage du bâtiment Chartreuse, pendant ces trois ans. Merci également à l'équipe de la *JLB Atmo* et à leur *chef*, Jean-Luc BESOMBES, pour leur aide au niveau analytique et le prêt de matériel, en particulier la CPG, me permettant d'analyser rapidement mes résultats. Un merci particulier à Christine PIOT et Nathalie COTTIN, expertes en chimie analytique, qui m'ont souvent et gentiment aidé. Merci aussi à Violaine NAFFRECHOUX pour son aide ponctuelle, toujours prête à me fournir en matériel de laboratoire qu'il me manquait. Un immense merci enfin aux retraités du LCME, Claude FACHINGER et Joël SUPTIL, ingénieurs au laboratoire, pour leur sympathie, leur humour et sans qui bon nombre d'expériences développées dans ces travaux de thèse n'auraient jamais vu le jour !

Un grand merci aux différents stagiaires accueillis dans la *Green Team* du LCME pendant ces trois années et dont j'ai eu le privilège d'assister ou de co-encadrer. Merci à vous Thomas ROSSI, Rémy CHRISTIN, Anaïs MIRABAUD, Emile FOURNIER, Camille MONNIER, Alexandre DEMOLIS et Guillaume BAL-FONTAINE pour votre contribution, de près ou de loin, à mes travaux de recherche.

Un grand merci à mes collègues du laboratoire CASYEN de l'Université Claude Bernard qui, même si je n'étais pas souvent là, m'ont toujours très bien accueilli. J'espère également que ma rencontre fut l'occasion pour eux d'apprendre qu'on ne se nourrit pas exclusivement de raclettes ou de fondues à Chambéry. Merci aux nombreux *couchsurfers* lyonnais de

m'avoir hébergé et accueilli avec tant de simplicité. Merci également à Marc LEMAIRE, Professeur à l'Université Claude Bernard, pour les quelques discussions que nous avons partagées, à la fois très enrichissantes scientifiquement et bénéficiant d'une grande expérience dans de nombreux domaines.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de sonochimie à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) pour leur accueil, et spécialement Rachel PFLIEGER, pour sa formation sur les techniques de sonoluminescence, pour ses précieux conseils et sa bonne humeur quotidienne. Merci également à toutes les personnes de l'Institut pour leur accueil chaleureux et leurs marques de sympathie à mon égard, lors de mon séjour à Marcoule. Merci encore à Guilhem ARRACHART et Stéphane PELLET-ROSTAING d'avoir effectué des mesures de viscosité pour notre étude.

[Je remercie également les personnes d'autres laboratoires avec qui j'ai eu la chance de collaborer sur certaines parties de mes travaux de thèse :](#)

Sophie LEGEAI, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, ainsi que Jonathan SZYMCZAK et Sébastien DILIBERTO, à l'Institut Jean Lamour, pour les différents échanges scientifiques que nous avons eus autour des liquides ioniques.

Corine BAS et Laurent LECLERC du Laboratoire Matériaux Organiques et Propriétés Spécifiques (LMOPS) pour les déterminations de capacités calorifiques des liquides ioniques.

Merci également au personnel de PerkinElmer à Courtaboeuf, et en particulier Vanessa KOZIEL, Roseline ALBAN, Christophe MATTIODA et Christophe MEILLAT pour leurs analyses spécifiques d'impuretés, présentes à l'état de traces.

Merci aux personnels du Centre Commun de Spectrométrie de Masse et du Centre de RMN, à l'Université Claude Bernard, pour leur aide dans la caractérisation et l'identification de différents produits.

[Je remercie aussi les organismes qui ont contribué, financièrement, à la réalisation de ce travail de thèse :](#)

Merci au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour son allocation doctorale de recherche d'une durée de 3 ans. Merci également au Groupement de Recherche (GDR3356) « Synthèse et Procédés Durables pour une Chimie éco-Compatibile » (SPDC2), à la Fondation de la Maison de la Chimie et à la Société Chimique de France (SCF) pour les différentes bourses de voyages qu'ils m'ont accordées afin de participer à de nombreux congrès internationaux durant mon doctorat.

Trois années de doctorat représentent également une part non négligeable, réservée à l'Enseignement et l'Administratif...

Je remercie donc le Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur (CIES) de Grenoble pour leur formation ainsi que les différents doctorants que j'ai rencontrés dans ce cadre, en particulier les doctorantes de l'Institut Albert Bonniot. Je remercie également toute l'équipe enseignante de l'Université de Savoie pour leur confiance et leurs conseils. Merci à Michèle VIAL d'avoir orchestré mon service d'enseignement et aux préparateurs des travaux pratiques pour leur aide, en particulier Céline VOIRON, autant au niveau Enseignement qu'au niveau Recherche.

Je remercie toutes les personnes qui ont pu m'aider tout au long de ces trois années dans différents secrétariats, parfois dans un labyrinthe administratif compliqué, à l'Université de Savoie, à l'Ecole Doctorale SISEO, à l'Université Claude Bernard et aux laboratoires LCME, CASYEN et ICSM. Je remercie également le service de médecine préventive de l'Université de Savoie, et particulièrement Geneviève ZICKLER et Michèle ARGILLET pour leur grande sympathie.

Enfin, ces trois années de doctorat sont également trois années de vie, durant lesquelles j'ai beaucoup appris, découvert et profité. De nombreux projets personnels ont pu débuter pendant cette période et se poursuivront dans les années futures. Merci à tous, famille, amis ou autres rencontres de me permettre d'être ce que je suis aujourd'hui.

Je remercie donc tous mes amis qui m'ont permis de traverser ces trois années parfois stressantes, sans encombre : mes amis de longue date, toujours fidèles, et en particulier Méli, Poulette, Mimi et Bruno ainsi que mes amis chambériens, et en particulier Elodie et Stéphanie la grenouille. Merci également à mes *colocs' stapsiens* avec qui j'ai partagé pendant deux ans, un appartement et *une vie plus belle*. Merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées pendant ces trois années, notamment lors de mon expédition dans la brousse sud-africaine.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier ma famille sans qui je ne serais jamais arrivé à ce niveau aujourd'hui. Un immense merci à mes parents, qui m'ont toujours mis dans les meilleures conditions de bonheur et de réussite. Vous êtes les premiers à qui je dédie ce manuscrit de thèse. Merci également à mon frère Benjamin qui entre tout juste dans le monde de la Recherche car « *il fait tout comme son grand frère* ». Je lui souhaite une grande réussite dans la thèse qu'il entreprendra bientôt, ainsi que de nombreuses satisfactions dans sa vie, tant professionnelles que personnelles. Enfin, un tendre merci à mon soutien au quotidien, à ma moitié qui partage ma vie, à toi qui m'a permis de terminer cette thèse dans les meilleures conditions, je te dédie également ce manuscrit.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une allocation doctorale de recherche du
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.
(Contrat de Doctorant Contractuel Enseignant 2009–2012)



*Je dédie ce manuscrit de thèse
à mes parents,
à mes grands-parents,
à mon frère,
à Léticia.*

*Qu'ils trouvent ici le témoignage de toute mon affection
et de ma profonde reconnaissance.*

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS.....	5
INTRODUCTION.....	13
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
I. Quels sont les indicateurs de la chimie verte ?.....	19
I.1. Concepts de développement durable et de chimie verte.....	21
I.2. Indicateurs classiques pour évaluer l'efficacité d'une réaction.....	24
I.3. Indicateurs environnementaux : quels outils ?.....	26
I.4. Conclusion.....	31
II. Les ultrasons de puissance pour la chimie organique.....	33
II.1. Définition de la sonochimie.....	35
II.2. Histoire de la sonochimie.....	44
II.3. Matériel utilisé en sonochimie.....	45
II.4. Réactions organiques activées par ultrasons.....	51
II.5. Optimisation de procédés ultrasonores.....	54
II.6. Conclusion.....	55
III. Liquides ioniques : solvants prometteurs pour la chimie organique.....	57
III.1. Définition des liquides ioniques.....	59
III.2. Histoire des liquides ioniques.....	61
III.3. Synthèse des liquides ioniques.....	63
III.4. Propriétés physico-chimiques.....	67
III.5. Utilisation des liquides ioniques pour la catalyse.....	78
III.6. Vers une utilisation à grande échelle des liquides ioniques.....	78
III.7. Conclusion.....	80
IV. La combinaison originale des ultrasons et des liquides ioniques.....	81
IV.1. Applications en chimie.....	83
IV.2. Avantages de la combinaison US/IL.....	89
IV.3. Limites de la combinaison US/IL.....	89
IV.4. Conclusion.....	90
V. Epoxydes : intermédiaires importants en chimie organique.....	91
V.1. Réactions d'époxydation classiques.....	93
V.2. Catalyse par des métaux de transition.....	93
V.3. Méthode d'époxydation à l'aide du peroxyde activé par le bicarbonate.....	104
V.4. Réactions d'époxydation réalisées sous ultrasons.....	107
V.5. Réactions d'époxydation réalisées en milieu liquide ionique.....	108
V.6. Stratégie envisagée.....	111
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	113
VI. Optimisation de la synthèse des liquides ioniques sélectionnés.....	115
VI.1. Sélection et synthèse de liquides ioniques pour l'étude.....	116
VI.2. Optimisation des paramètres de la synthèse.....	119
VI.3. Voie de synthèse impliquant un LI à base d'un anion iodure.....	123
VI.4. Méthodes d'activation non conventionnelles pour la synthèse de LI.....	125
VI.5. Conclusion.....	127

VII. Caractérisations des systèmes ultrasonores utilisés pour les réactions d'époxydation.....	129
VII.1. Présentation du matériel.....	130
VII.2. Puissances électriques des systèmes étudiés.....	134
VII.3. Paramètres ultrasonores des systèmes étudiés.....	136
VII.4. Conclusion.....	145
VIII. Réactions d'époxydation sous ultrasons en milieu liquide ionique.....	147
VIII.1. Choix des paramètres de l'étude.....	148
VIII.2. Etudes préliminaires.....	150
VIII.3. Optimisation de l'époxydation de cyclooctène dans MOPyrroNTf ₂ sous ultrasons.....	154
VIII. 4. Etude des paramètres de la réaction d'époxydation du cyclooctène.....	158
VIII.5. Généralisation de l'étude sur d'autres substrats.....	165
VIII.6. Recyclage du système catalytique.....	168
VIII.7. Conclusion.....	170
IX. Vers une époxydation énantiosélective : un mécanisme particulier dans les liquides ioniques.....	173
IX.1. Synthèse de porphyrines chirales.....	174
IX.2. Etude mécanistique du système catalytique.....	178
IX.3. Conclusion.....	182
X. Comportement des liquides ioniques sous ultrasons.....	183
X.1. Détermination des paramètres sonochimiques des liquides ioniques.....	184
X.2. Effets des ultrasons sur les liquides ioniques étudiés.....	191
X.3. Réduction de l'impact des ultrasons sur les liquides ioniques.....	199
X.4. Conclusion.....	201
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	203
EXPERIMENTAL SECTION.....	209
ANNEXES.....	229
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	249
PUBLICATIONS ASSOCIÉES.....	265

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des acronymes :

ACS : American Chemical Society
ATD : Analyse Thermodifférentielle
ATG : Analyse Thermogravimétrique
ATR : Attenuated Total Reflectance (Réflectance totale atténuée)
AZF : Azote Fertilisants (Usine toulousaine)
BAP : Bicarbonate Activated Peroxide
BASIL : Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids
CASYEN : Laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement
CCD : Charge Coupled Device (Récepteur à transfert de charges)
CNUDD : Conférence des Nations Unies sur le Développement Durable
CNUED : Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
DSC : Differential Scanning Calorimetry
EATOS : Environmental Assessment Tool for Organic Synthesis
ECHA : European Chemical Agency
EMY : Effective Mass Yield
ENH : Electrode Normale à Hydrogène
EPA : Environmental Protection Agency
EQ : Environmental Quotient
ESI : Electrospray Ionization (Ionisation par électronébuliseur)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HRMS : High Resolution Mass Spectrometry
ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule
IFP : ancien Institut Français du Pétrole, devenu **IFPEN** (IFP Energies Nouvelles)
ILs : Ionic Liquids
IR : Infrarouges
LCME : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement
LEPMI : Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces
LI : Liquide Ionique
LMOPS : Laboratoire des Matériaux Organiques et Propriétés Spécifiques
LSFC : Laboratoire de Sonochimie dans les Fluides Complexes
MBSL : Multi-bubble Sonoluminescence
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MI : Mass Intensity
NMR : Nuclear Magnetic Resonance
ONUDI : Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel
Q : unfriendliness Quotient
REACH : Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals

RME : Reaction **M**ass **E**fficiency
RMN : Résonance **M**agnétique **N**ucléaire
RPE : Résonance **P**aramagnétique **E**lectronique
RTILs : Room **T**emperature **I**onic **L**iquids
SL : Sonoluminescence
SLMB : Sonoluminescence **M**ulti-**b**ulle
SM : Spectrométrie de **M**asse
SWOT : **S**trenghths, **W**eaknesses, **O**pportunities and **T**hreats analysis
TLC : Thin **L**ayer **C**hromatography
TON : Turn-**O**ver **N**umber
TSCA : Toxic **S**ubstances **C**ontrol **A**ct
TSILs : Task **S**pecific **I**onic **L**iquids
TTC : Toutes **T**axes **C**omprises
UV : **U**ltraviolet
UV-Vis : **U**ltraviolet-**V**isible

Liste des abréviations et symboles :

- c** : vitesse du son
C_n : nombre d'atomes de carbone
c_p : capacité calorifique massique
C_p : capacité calorifique molaire
d_{sonde} : diamètre de la sonde
(dT/dt)_{t0} : élévation de température initiale par unité de temps
E_{acous} : énergie acoustique
E_{acous/élec} : rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique (efficacité ultrasonore)
EC₅₀ : Half Maximal Effective Concentration (Concentration efficace médiane)
ee : excès énantiométrique
E_{élec} : énergie électrique
équiv. : équivalent
f : fréquence
I : intensité électrique
I_{max} : intensité acoustique
I_{US} : intensité acoustique réelle mesurée
J : constante de couplage
k : constante de vitesse
m : masse
M : métal
n_{ion} : quantité de matière de l'ion considéré
P : amplitude
P₀ : puissance consommée par le générateur en veille
P_A : pression acoustique
P_{acous} : puissance acoustique
P_{acous.vol} : puissance acoustique volumique
P_{élec} : puissance électrique consommée par le générateur pour la production des ultrasons
P_{max} : amplitude maximale
ppm : partie par million
P_{totale} : puissance totale consommée par le générateur
R, R', R'', R¹, R², R³, R⁴ : groupements alkyles
R² : coefficient de détermination (cas d'une régression linéaire)
SE_{acous} : efficacité sonochimique relative à la puissance acoustique
SE_{élec} : efficacité sonochimique relative à la puissance électrique
S_{N2} : Substitution Nucléophile de type 2
S_{sonde} : surface de la sonde émettant les ultrasons
t : temps

T : température
t.a. : température ambiante
T_{EB} : température d'ébullition
T_{onset} : température extrapolée de décomposition
T_{start} : température de début de décomposition
U : tension électrique
US : ultrasons
v_{ion} : vitesse de formation de l'ion considéré
X : halogène
ε : constante diélectrique
ε_λ : coefficient d'absorption molaire
φ : phase
η : viscosité dynamique ou de cisaillement
λ : longueur d'onde
ν : viscosité cinématique
ρ : masse volumique
σ : écart-type
)))) : irradiation ultrasonore

Abréviations des produits chimiques :

BBI^{m+} : cation 1,3-dibutylimidazolium
BEPI⁺ : cation butyléthylpipéridinium
BMI^{m+} : cation 3-butyl-1-méthylimidazolium
BMPI⁺ : cation butylméthylpipéridinium
BMPyrro⁺ : cation butylméthylpyrrolidinium
BTMSPO : bis(triméthylsilyl) peroxide
Cl₈TPPS₄ : tétrakis(2',6'dichloro-3'-sulfonatophényl)porphyrine
DMF : diméthylformamide
EMI^{m+} : cation 3-éthyl-1-méthylimidazolium
EPI⁺ : cation éthylpropylpipéridinium
EOPi⁺ : cation éthylloctylpipéridinium
FAP : anion tris(perfluoroalkyl)trifluophosphate
HMDS : hexaméthylidisilazane
HMI^{m+} : cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium
HMPyrro⁺ : cation hexylméthylpyrrolidinium
HPy⁺ : cation hexylpyridinium
m-CPBA : *meta*-chloroperoxybenzoic acid (acide *meta*-chloroperbenzoïque)
MMOI^{m+} : cation 1,2-diméthyl-3-octylimidazolium
MOI^{m+} : cation 1-méthyl-3-méthylimidazolium
MOPyrro⁺ : cation méthylloctylpyrrolidinium
MPPI⁺ : cation méthylpropylpipéridinium
MTO : méthyltrioxorhénium
NTf₂⁻ : anion bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure
OPy⁺ : cation octylpyridinium
OTf⁻ : anion triflate
PTZ : titano-zirconate de plomb
TAPP : tétrakis(aminophényl)porphyrine
THF : tétrahydrofurane
T_{NO2}PP : tétrakis(*ortho*-nitrophenyl)porphyrine
TPP : tétraphénylporphyrine
TMEDA : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
TMS : tétraméthylsilane

Les structures de certains de ces produits chimiques sont proposées dans la double-page en fin de manuscrit afin de faciliter la lecture.

INTRODUCTION

En juin 1992, à Rio de Janeiro, se tenait la **Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (CNUED)**, connue sous le nom de « 2^{ème} Sommet pour la Terre ». Le Sommet de Rio s'est conclu par la signature de la Déclaration de Rio, qui fixe les lignes d'action visant à assurer une meilleure gestion de la planète et à faire progresser le concept des droits et des responsabilités des pays dans le domaine de l'environnement. Il a donné le coup d'envoi à un programme ambitieux de lutte mondiale contre les changements climatiques, l'érosion de la biodiversité, la désertification et l'élimination des produits toxiques dangereux. Ce sommet est considéré comme l'acte fondateur du concept de développement durable.

En juin 2012, soit vingt ans après, s'est tenu à Rio de Janeiro la **Conférence des Nations Unies sur le Développement Durable (CNUDD)**, aussi nommée « Rio+20 ». Pour la première fois, une session « chimie verte » y a été organisée par les agences du Pacte Mondial et l'**Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel (ONUDI)**. Le bilan réalisé à l'issue de ce sommet de Rio de 2012 conclut que la chimie verte stimule l'innovation et conduit à une économie financière tout en permettant la production de composés plus sûrs pour l'Homme et pour l'environnement. Ainsi, la chimie verte représente non seulement un avantage concurrentiel mais également un ingrédient important pour promouvoir la croissance économique et assurer la protection de l'environnement. Dans ce contexte, l'industrie chimique doit en effet développer des méthodes de production de composés chimiques compétitives et plus éco-compatibles. Ainsi, les réactions d'oxydation font l'objet d'une attention toute particulière, afin de limiter l'utilisation d'oxydants toxiques et de réduire la production de déchets.

La synthèse d'époxydes à partir d'oléfines représente aujourd'hui un enjeu essentiel du point de vue de la production d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique. Elle nécessite la mise en place à court terme de nouvelles voies de synthèse qui permettront de réduire son impact environnemental et de se conformer aux réglementations drastiques qui se mettent en place actuellement en Europe et dans le reste du monde.

Ce manuscrit de thèse rapporte le développement de méthodologies efficaces et plus éco-compatibles pour la préparation d'époxydes à partir d'oléfines. Dans ce contexte, la combinaison des liquides ioniques et des ultrasons est proposée en association avec des systèmes oxydants bénins ne produisant aucun déchet toxique. La première partie de ce manuscrit présente une bibliographie non exhaustive sur la chimie verte et les indicateurs

d'évaluation associés, les ultrasons de puissance en tant que méthode non conventionnelle d'activation, les liquides ioniques comme solvants novateurs aux propriétés uniques et un bilan sur leur combinaison encore très peu exploitée, et enfin, divers protocoles expérimentaux proposés pour la synthèse d'époxydes.

La seconde partie du manuscrit présente et discute les résultats obtenus pour l'optimisation de la synthèse des liquides ioniques sélectionnés, la caractérisation de différents dispositifs expérimentaux de sonochimie, la mise en place de nouvelles méthodes de préparation d'époxydes, l'étude du mécanisme d'époxydation dans les différentes conditions explorées, et enfin, une étude fondamentale sur la synergie et les limites de la combinaison des liquides ioniques avec les ultrasons de basse fréquence pour l'époxydation d'oléfines.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographie - CHAPITRE 1

Quels sont les indicateurs de la chimie verte ?

- I.1. Concepts de développement durable et de chimie verte
- I.2. Indicateurs classiques pour évaluer l'efficacité d'une réaction
 - I.2.1. Rendement chimique global
 - I.2.2. Sélectivité
 - I.2.3. Taux de conversion
 - I.2.4. Economie d'atomes
 - I.2.5. Efficacité carbone
 - I.2.6. Efficacité massique de réaction
- I.3. Indicateurs environnementaux : quels outils ?
 - I.3.1. Facteur environnemental
 - I.3.2. Quotient environnemental
 - I.3.3. Rendement efficace en masse
 - I.3.4. Intensité massique
 - I.3.5. Productivité massique
 - I.3.6. Exemple du développement d'un indicateur environnemental récent : l'EcoScale
 - I.3.7. Développement d'autres outils intéressants
- I.4. Conclusion

Pour commencer...

« *La chimie, c'est la vie !* » Et bien oui, la chimie est partout : le textile, l'automobile, la pharmacie, l'agroalimentaire, les plastiques, l'énergie... tous les domaines de notre vie sont touchés, de près ou de loin par la chimie.¹ Pourtant dans l'esprit des gens, la chimie représente plutôt la pollution de l'air et des rivières ou encore les catastrophes industrielles (Seveso 1976, Bhopal 1984, Toulouse 2001, etc) ou médicales (Thalidomide 1961, Vioxx® 2004, Mediator® 2009, etc). Malgré sa mauvaise réputation, la chimie améliore peu à peu son image positive au regard de l'Homme et de l'environnement, et des efforts sont constatés de la part des chimistes, des industriels, des gouvernements et des législateurs depuis quelques années. On parle d'ailleurs maintenant de « chimie verte ».

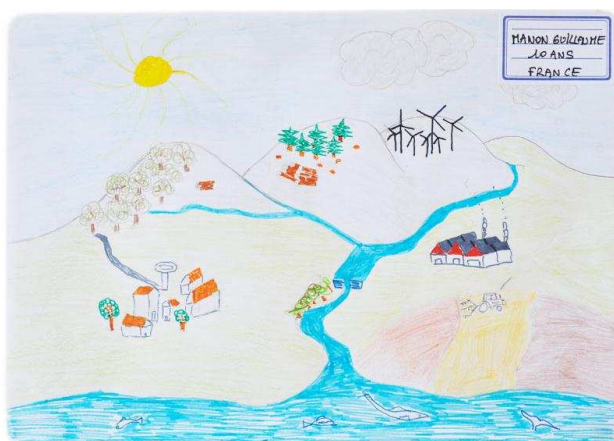


Figure 1 : Dessin de Manon, 10 ans, pour le concours
« *Votre image du développement durable* »²

Les notions de développement durable et de chimie verte sont récentes dans notre société. A leur échelle, les chimistes ont développé depuis une vingtaine d'années une chimie plus respectueuse de l'Homme et de l'environnement.³ L'intérêt pour la chimie verte s'est largement développé à l'échelle du laboratoire, mais commence à toucher de nombreux secteurs industriels, en particulier pour des raisons économiques et de respect de la législation. L'enjeu est maintenant de mesurer l'efficacité de ces améliorations car chaque procédé peut être optimisé en termes de rendement, de sécurité, d'énergie consommée et de production de déchets. La mise en place de différents indicateurs permet aujourd'hui d'évaluer l'impact d'une synthèse chimique vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement. Ces indicateurs de la chimie verte seront listés et commentés dans la seconde partie de ce premier chapitre, la première partie expliquant comment le concept de chimie verte s'est installé au sein de la communauté scientifique.

I.1. Concepts de développement durable et de chimie verte

« Le *développement durable* est le développement qui répond aux besoins des générations actuelles, sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. » Cette définition est bien connue mais reste une notion assez récente dans notre société. En effet, elle a été énoncée en 1987 dans le rapport dénommé *Notre Avenir à Tous* de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement, plus connu sous le titre de *Rapport Brundland*, du nom de la Présidente de cette commission.⁴ Lors du *Deuxième Sommet pour la Terre*, à Rio de Janeiro en 1992, le concept de développement durable a complètement été défini et médiatisé auprès du grand public. Il repose sur trois piliers majeurs prenant en compte les aspects environnementaux, économiques et sociaux du développement.

En 1990 aux Etats-Unis, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (**EPA** pour « **E**nvironmental **P**rotection **A**gency ») a élaboré le *Pollution Prevention Act* qui statue clairement que la prévention de la pollution à la source est le niveau de protection environnementale le plus élevé et le plus souhaitable.⁵ P. T. Anastas, chimiste de formation et membre de l'EPA, participe alors activement aux réflexions lancées dans cette agence et publie en 1996 avec T. C. Williamson un article intitulé *Green Chemistry : An Overview* qui établit les bases de la chimie verte.⁶ C'est en 1998 que P. T. Anastas et J. C. Warner publient les **douze principes de la chimie verte**, premier outil de réflexion concret pour une chimie écologiquement compatible (**Annexe 1**).^{7,8} Ce texte est considéré comme l'acte fondateur de la chimie verte : « *la chimie verte est la prise en compte de principes dans le but de réduire ou d'éliminer l'utilisation ou la production de substances dangereuses à travers la synthèse, la manufacture et l'application de produits chimiques.* »

Ainsi, la chimie verte repose sur cinq concepts de base :⁹

⇒ **la prévention** : il est préférable de prévoir les déchets plutôt que faire un traitement après leur création ;

⇒ **la meilleure utilisation de la matière première** : le concept d'économie d'atomes permet de prendre en compte la transformation optimale de la matière première en produit final, limitant la production de sous-produits. La matière première renouvelable et/ou issue de la biomasse est également favorisée ;

⇒ **la meilleure gestion des déchets** : produire le minimum de déchets et dans des formes adaptées à leur état physique qui permettent de limiter la dissémination potentielle et qui facilitent leur recyclage ;

⇒ **l'économie d'énergie** : l'énergie doit être mieux gérée en termes de sources, d'économies et de rendements ;

⇒ **l'utilisation de solvants compatibles avec l'environnement** : certains solvants toxiques pour l'Homme et l'environnement doivent être abandonnés. L'utilisation des fluides supercritiques,¹⁰ des liquides ioniques^{11,12} et/ou de l'eau comme solvants,¹³ ou encore la mise en place de procédés n'utilisant aucun solvant (procédés liés à la chimie des micro-ondes par exemple)¹⁴ sont mis en avant comme alternatives à l'usage de solvants organiques volatils et toxiques.

Depuis 2007, une approche plus réglementaire et sévère a été adoptée en Europe, avec la mise en place de lois qui imposent la réduction des risques pour la manufacture, l'exposition et l'utilisation des produits chimiques. En effet, la législation « **Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals** » (**REACH**) a été développée pour harmoniser les nombreuses lois environnementales nationales existantes, pouvant être parfois confuses, inefficaces ou contradictoires.¹⁵ Ainsi, les industriels de l'Union Européenne devront pré-enregistrer auprès de l'Agence Européenne des produits chimiques (**ECHA** pour « **E**uropean **C**hemical **A**gency ») les 30000 substances chimiques produites ou importées à plus d'une tonne par an. Entre 1500 et 2000 substances parmi les plus dangereuses, dites « *extrêmement préoccupantes* » seront sujettes à une procédure d'autorisation. Le règlement REACH suscite encore de nombreux débats : les organisations écologiques ne le trouvent pas assez contraignant alors que les industriels de la chimie le considèrent particulièrement handicapant d'un point de vue économique, s'il n'est pas étendu à l'échelle planétaire.

Le développement de la chimie de demain serait incomplet sans la prise en compte des notions de danger et de risques industriels. En effet, les nombreuses catastrophes que la chimie industrielle et la chimie pharmaceutique ont connues restent encore gravées dans les mémoires :^{16, 17}

⇒ **Seveso, Italie, le 10 juillet 1976** : explosion d'un réacteur produisant un herbicide, le 2,4,5-trichlorophénol. Un énorme nuage de dioxines s'échappe : aucun mort déclaré mais

193 personnes touchées par des chloroacnées. La catastrophe est surtout écologique ; de nombreux animaux meurent ou sont abattus et des sols agricoles doivent être décontaminés.

⇒ **Bhopal, Inde, le 3 décembre 1984** : explosion d'une usine de pesticides ; 40 tonnes d'isocyanate de méthyle se dégagent dans l'atmosphère de la ville, tuant entre 16000 et 30000 personnes, dont 8000 la première nuit. L'accident de Bhopal est considéré comme la plus importante catastrophe industrielle à ce jour.

⇒ **Toulouse, France, le 21 septembre 2001** : l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium de l'usine AZF entraînera la mort de 30 personnes, fera 2500 blessés et de lourds dégâts matériels.

⇒ **Affaire de la thalidomide, retirée du marché en 1961** : sédatif et anti-nauséeux destiné aux femmes enceintes, la thalidomide fut au cœur d'un scandale sanitaire après la découverte d'effets tératogènes de l'un des énantiomères contenus dans le médicament. Le nombre de victimes s'échelonne entre 10000 et 20000.

⇒ **Scandale du Vioxx® et du Vioxx-Dolor® (rofécoxib), retirés du marché en 2004** : médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens utilisés dans le traitement de l'ostéoarthrite et autres états douloureux aigus. Une étude de l'administration américaine a conclu que 27785 décès et problèmes cardiaques pourraient avoir été causés par le Vioxx® entre 1999 et 2004.

Ces exemples, assez marquants, ne sont malheureusement pas les seuls connus et témoignent du risque potentiel de la chimie sur l'Homme et l'environnement. Les risques peuvent être classés en différentes catégories : risques physiques, risques de toxicité, risques environnementaux et risques globaux. Le risque est défini par l'exposition à un danger (**Equation 1**).⁴ L'exposition prend en compte les notions de fréquence, de durée et de quantité d'un composé défini. Le danger est un concept réglementé dans l'industrie par la législation internationale et par les différentes législations nationales, à travers ce que l'on appelle la **sécurité industrielle**. Le danger industriel est notamment décrit dans l'analyse des risques, dont un préalable est l'inventaire des dangers.

$$\text{RISQUE} = \text{DANGER} \times \text{EXPOSITION} \quad (\text{Equation 1})$$

En 2006, P. T. Anastas et J. B. Zimmerman complètent les 12 principes de la chimie verte par les **12 principes de l'ingénierie verte**, afin de prendre en compte l'aspect

environnemental sur une échelle encore plus large, au niveau industriel : toutes les étapes du procédé (comme les étapes de purification et de séparation) ainsi que l'après-vie des produits (analyse du cycle de vie par exemple) sont alors considérées.¹⁸ M. Poliakoff propose deux ans plus tard un moyen mnémotechnique, en anglais, pour retenir ces 24 principes réunis ([Annexe 2](#)).¹⁹

Le concept de chimie verte et de synthèse éco-compatible étant défini, les chimistes ont dû mettre au point des outils afin de mesurer et quantifier l'impact de leur chimie sur l'Homme et sur l'environnement. Ainsi, les notions d'**efficacité de la réaction** (par rapport au produit désiré), de **paramètres expérimentaux** (temps, excès de réactifs, ...) et d'**impacts des réactifs utilisés et des produits synthétisés sur l'Homme et sur l'environnement** (toxicité, déchets produits, ...) doivent être pris en compte pour déterminer le caractère « vert » d'une réaction chimique. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux indicateurs ont vu le jour afin de classer les réactions par rapport à une réaction idéale, qui seraient en parfait accord avec les principes de la chimie verte. Ces indicateurs, dont la traduction anglaise ou plus exactement la terminologie la plus répandue dans la communauté scientifique sera précisée, doivent être confrontés afin de donner un maximum d'information sur la réaction étudiée.

I.2. Indicateurs classiques pour évaluer l'efficacité d'une réaction

Les indicateurs permettant de juger de l'efficacité d'une synthèse chimique sont les plus anciens et les plus connus des chimistes depuis la loi de conservation de masse émise par Antoine de Lavoisier en 1775. En effet, avant leur prise de conscience environnementale, les chimistes raisonnaient principalement en termes d'efficacité, respectant les seuls objectifs scientifique et économique.

I.2.1. Rendement chimique global (« *overall chemical yield* »)

Le rendement global d'une synthèse permet de mesurer directement son efficacité en calculant le rapport de la quantité obtenue de produit désiré sur la quantité attendue théoriquement, exprimé en pourcentage. Le rendement reste le critère incontournable et universel de l'efficacité d'une réaction, mais n'est significatif que pour un produit purifié, puisqu'il fait intervenir la notion de masse de produit obtenue.

I.2.2. Sélectivité (« selectivity »)

Le calcul de la sélectivité permet de conclure sur la consommation du réactif limitant et de mettre en évidence des réactions parasites qui peuvent se produire pendant la réaction chimique étudiée. La sélectivité relative à un produit désiré s'exprime selon l'**Equation 2** :

$$\text{sélectivité (\%)} = \frac{\text{masse de produit désiré}}{\text{masse de substrat converti}} \times 100 \quad \text{(Equation 2)}$$

I.2.3. Taux de conversion (« conversion »)

Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui a réagi lors d'une réaction chimique. Mathématiquement, le taux de conversion au temps t s'exprime selon la formule donnée par l'**Equation 3** :

$$\text{taux conversion (\%)} = \frac{\text{quantité de substrat initiale} - \text{quantité de substrat à } t}{\text{quantité de substrat initiale}} \times 100 \quad \text{(Equation 3)}$$

I.2.4. Economie d'atomes (« atom economy »)

R. A. Sheldon emploie pour la première fois le terme d'**utilisation de syngaz** après ses travaux sur la synthèse commercialement viable de produits chimiques à partir de syngaz (gaz de synthèse, mélange contenant une quantité variable de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de dioxyde de carbone). Il part d'une idée simple : plus il y a d'atomes du syngaz dans le produit final, meilleur est le procédé.²⁰ Il généralise ensuite cette idée en proposant l'évaluation de l'**utilisation d'atomes** (« atom utilization ») qui conduit à la notion d'acceptabilité environnementale d'un procédé. Cette notion sera rapportée en 1991 dans une publication.²¹

Au même moment, B. M. Trost publie un article sur l'**économie d'atomes** (« atom economy »), terminologie la plus largement adoptée, même si on retrouve également le terme d'efficacité atomique (« atom efficiency ») dans la littérature.²² B. M. Trost définit l'économie d'atomes comme le maximum d'atomes des réactifs retrouvé dans le produit final selon l'**Equation 4** :

$$\text{économie d'atomes (\%)} = \frac{\text{masse molaire du produit désiré, affectée du coefficient stœchiométrique}}{\text{somme des masses molaires de tous les réactifs, affectées des coefficients stœchiométriques}} \times 100 \quad \text{(Equation 4)}$$

Cette notion d'économie d'atomes avait déjà à l'époque une portée environnementale : limiter le nombre de sous-produits d'une réaction donnée. L'économie d'atomes est même devenue le deuxième des douze principes de la chimie verte (**Annexe 1**).

I.2.5. Efficacité carbone (« carbon efficiency »)

L'efficacité carbone est le pourcentage de carbone des réactifs présents dans le produit final. Il est mathématiquement défini par l'**Equation 5** :²³

$$\text{efficacité carbone (\%)} = \frac{\text{quantité de carbone dans le produit désiré}}{\text{quantité de carbone dans les réactifs}} \times 100 \quad (\text{Equation 5})$$

Cet indicateur prend en compte le rendement de réaction ainsi que la stœchiométrie des réactifs et des produits.

I.2.6. Efficacité massique de réaction (« reaction mass efficiency »)

La **RME**, pour « **R**eaction **M**ass **E**fficiency », est le pourcentage de masse de réactifs présente dans le produit. Elle s'exprime, pour la réaction $A + B \rightarrow C$, sous la forme suivante (**Equation 6**) :²⁴

$$\text{RME (\%)} = \frac{\text{masse molaire de C}}{\text{masse molaire de A} + (\text{masse molaire de B} \times \text{ratio molaire } \frac{B}{A})} \times \text{rendement} \quad (\text{Equation 6})$$

Ou plus simplement par la formule mathématique suivante (**Equation 7**) :

$$\text{RME (\%)} = \frac{\text{masse du produit désiré purifié}}{\text{somme des masses des réactifs}} \times 100 \quad (\text{Equation 7})$$

La prise en compte du rendement global de réaction, de l'économie d'atome et de la stœchiométrie font de la RME un indicateur complet concernant l'efficacité de la réaction et la production de déchets. Cependant, excluant les quantités de solvants utilisés pendant la réaction et pendant le traitement, l'énergie consommée et la toxicité des produits utilisés, il ne peut être considéré comme complet en tant qu'indicateur de chimie verte.

I.3. Indicateurs environnementaux : quels outils ?

I.3.1. Facteur environnemental (« E factor »)

Le concept du **facteur E** est en constant développement dans l'industrie de la chimie fine et dans l'industrie pharmaceutique afin de minimiser la production de déchets et d'accéder à des procédés chimiques en meilleure adéquation avec les notions de chimie verte et de durabilité. En effet, R. A. Sheldon définit en 1992 le facteur E comme l'évaluation de la quantité de déchets produite au cours d'un procédé.²⁵ Le calcul du facteur E prend en compte le rendement de réaction ainsi que les pertes de solvants et de réactifs.

Généralement, l'eau est exclue de ce calcul car elle n'a pas d'impact environnemental significatif ; sa prise en compte ne permettrait pas la comparaison incontestable des divers procédés. Le facteur E correspond au nombre de kilogrammes de déchets divisé par le nombre de kilogrammes de produit désiré obtenu selon l'expression suivante (**Equation 8**) :

$$\text{facteur E} = \frac{\text{masse de déchets}}{\text{masse de produit obtenue}} \quad (\text{Equation 8})$$

Pour un procédé donné, un facteur E élevé met en évidence une grande quantité de déchets produits et par conséquent, un impact environnemental important.²⁶

Secteur industriel	Production (tonnage)	Facteur E
raffinage	$10^6 - 10^8$	$\sim 0,1$
chimie lourde	$10^4 - 10^6$	$< 1 - 5$
chimie fine	$10^2 - 10^4$	$5 - >50$
pharmacie	$10 - 10^3$	$25 - >100$

Tableau 1 : Le facteur E par secteur de l'industrie chimique

Le **Tableau 1** illustre le facteur E et la production en tonnage de produits chimiques par secteur industriel. Ces chiffres permettent de pointer du doigt la chimie fine et la chimie pharmaceutique qui souffrent de l'objectif d'efficacité du secteur industriel, au détriment, parfois, de la production de déchets et le gaspillage de matière première.^{22,27}

1.3.2. Quotient environnemental («environmental quotient »)

Comparer deux voies de synthèse par la seule quantité de déchets produits reste insuffisant. Les principales sources de déchets sont les sels inorganiques, comme le chlorure de sodium, les sulfates de sodium et d'ammonium, formés lors de simples neutralisations acide/base. La nature du déchet est donc à prendre en considération pour élaborer un indicateur environnemental significatif. R. A. Sheldon complète alors la notion de facteur E avec le concept de **Quotient Environnemental** (ou **EQ** pour « Environmental **Q**uotient »), obtenu en multipliant le facteur E par un coefficient de dangerosité arbitraire Q (« unfriendliness quotient ») selon l'expression donnée par l'**Equation 9** :²⁸

$$\text{EQ} = \text{E} \times \text{Q} \quad (\text{Equation 9})$$

Ainsi les sels inoffensifs comme NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ont un coefficient Q égal à 1 alors que les sels de métaux lourds peuvent être affectés d'un Q compris entre 100 et 1000, selon leur

toxicité. Le coefficient de dangerosité Q restant très arbitraire, le facteur E reste l'indicateur principalement utilisé à ce jour.

Un logiciel informatique utilisant le quotient environnemental pour comparer et améliorer les réactions chimiques a été développé par K. Hungerbühler et coll. (**EATOS** pour « **E**nvironmental **A**ssessment **T**ool for **O**rganic **S**ynthesis »).²⁹ Ainsi, à partir de l'équation stœchiométrique et des quantités de réactifs, le logiciel EATOS évalue l'aspect environnemental d'une réaction chimique à travers une présentation graphique interactive.

I.3.3. Rendement efficace en masse (« effective mass yield »)

En 1999, T. Hudlicky et coll. définissent le concept d'**EMY** pour « **E**ffective **M**ass **Y**ield » comme étant le pourcentage massique du produit désiré par rapport à la masse de tous les composés dangereux utilisés dans une synthèse, et propose l'**Equation 10** suivante :³⁰

$$\text{EMY (\%)} = \frac{\text{masse de produit}}{\text{masse des réactifs non bénins}} \times 100 \quad \text{(Equation 10)}$$

Cet indicateur fait intervenir la notion subjective de *dangerosité*. T. Hudlicky et coll. définissent comme substances bénignes « *les sous-produits, les réactifs ou les solvants qui ne présentent pas de risque environnemental, comme l'eau, les sels à faibles concentrations, l'éthanol dilué, etc* ». Cependant, cette définition manque de clarté et de précision : quel type de toxicité définit une substance dangereuse ? Quels paramètres choisir dans le cas de réactifs complexes ? Jusqu'où un réactif peut-il être considéré comme bénin ?... Lorsque le groupe de recherche d'Hudlicky a proposé cet indicateur, les données de toxicité de nombreux composés chimiques courants étaient peu disponibles, contrairement à aujourd'hui. De plus, dans certaines situations, même des sels non toxiques ou l'éthanol peuvent avoir un impact sur l'environnement d'une façon ou d'une autre.²⁰

I.3.4. Intensité massique (« mass intensity »)

L'intensité massique (**MI** pour « **M**ass **I**ntensity ») prend en compte le rendement, la stœchiométrie, la masse de solvants et de réactifs utilisés dans tout le procédé chimique (**Equation 11**).

$$\text{intensité massique} = \frac{\text{masse totale utilisée dans le procédé (en kg)}}{\text{masse de produit désiré (en kg)}} \quad \text{(Equation 11)}$$

Idéalement, MI doit se rapprocher de 1. Ce paramètre donne une idée intéressante sur l'efficacité d'un procédé, en masse de composés, puisqu'il prend en compte toutes les

substances et toutes les étapes de réaction : réactifs, solvants de réaction, catalyseurs, acides, bases, sels, solvants organiques de lavage, solvants de recristallisation, etc. Cependant, l'eau utilisée n'intervient pas dans cet indicateur, puisqu'elle fausserait les données de masse dans de nombreux procédés industriels et n'est pas considérée comme ayant un impact environnemental significatif.

I.3.5. Productivité massique (« mass productivity »)

Afin de comparer les indicateurs entre eux, il est possible d'obtenir MI sous une forme similaire à l'EMY et à l'économie d'atomes. Ainsi, MI est souvent exprimé par l'intermédiaire de la productivité massique (Equation 12) :

$$\text{productivité massique} = \frac{1}{\text{MI}} \times 100 = \frac{\text{masse du produit désiré (en kg)}}{\text{masse totale utilisée dans le procédé (en kg)}} \times 100 \quad (\text{Equation 12})$$

I.3.6. Exemple du développement d'un indicateur environnemental récent : l'EcoScale

Pour aller plus loin, K. Van Aken et coll. ont mis au point un outil semi-quantitatif pour comparer différentes voies de synthèse d'un même produit chimique, d'une pureté supérieure à 98%. Cet outil, appelé **EcoScale** prend en compte à la fois les caractéristiques écologiques et de sécurité mais également le facteur économique.³¹ Ainsi, cet outil permet une évaluation de la qualité d'une synthèse organique, basée sur le rendement, le coût, les conditions de sécurité et sur la méthode de traitement et de purification, en affectant des points de pénalité selon des critères de sélection précis (Tableau 2).

L'EcoScale donne une indication chiffrée, entre 0 et 100, attribuant 0 pour une réaction ayant échouée (0% de rendement) et 100 pour une réaction idéale, selon la définition suivante : « le composé A (substrat) réagit avec un composé B peu coûteux pour donner le produit désiré C avec 100% de rendement, à température ambiante et avec le minimum de risques pour l'opérateur et l'impact environnemental le plus faible possible ». A ce score de 100, un certain nombre de points de pénalité est soustrait (Tableau 2). Les points de pénalité sont cumulatifs pour tous les composés de la synthèse, mais ne font pas la différenciation entre solvants, réactifs, co-réactifs et catalyseurs. Six paramètres généraux influent sur la qualité des conditions de réactions : le rendement, le prix des composés chimiques, les conditions de sécurité, la mise en œuvre du procédé, la température et le temps de réaction ainsi que les étapes de traitement et de purification.

Paramètre	Points de pénalité	Paramètre	Points de pénalité
1. Rendement	(100 - rdt en %)/2	5. Température/Temps	
2. Prix des composés^a		Température ambiante (t.a.), < 1 h	0
Peu coûteux (< 10\$)	0	t.a., < 24 h	1
Coûteux (> 10 \$ et < 50\$)	3	Chauffage, < 1 h	2
Très coûteux (> 50 \$)	5	Chauffage, > 1 h	3
3. Sécurité^b		Refroidissement, à 0 °C	4
N (dangereux pour l'environnement)	5	Refroidissement < 0 °C	5
T (toxique)	5	6. Traitement et purification	
F (hautement inflammable)	5	Aucun	0
E (explosif)	10	Refroidissement à t.a.	0
F+ (extrêmement inflammable)	10	Ajout de solvant	0
T+ (extrêmement toxique)	10	Simple filtration	0
4. Mise en œuvre		Evaporation du solvant (T _{EB} < 150 °C)	0
Classique	0	Cristallisation et filtration	1
Instruments pour contrôler l'addition de produits chimiques ^c	1	Evaporation du solvant (T _{EB} > 150 °C)	2
Techniques d'activation non conventionnelles ^d	2	Extraction phase solide	2
Sous pression (> 1 atm) ^e	3	Distillation	3
Pièce de verrerie spécifique supplémentaire	1	Sublimation	3
Gaz (atmosphère inerte)	1	Extraction liquide/liquide ^f	3
Boîte à gants	3	Colonne de chromatographie	10

^a Coûts pour obtenir 10 mmol de produit final^b Selon les pictogrammes de sécurité des bouteilles de produits^c Régulateur de pression du gaz, seringue à pompe, ampoule de coulée,...^d Irradiations micro-ondes, activations ultrasonique ou photochimique,...^e CO₂ supercritique, équipement d'hydrogénation sous pression,...^f Le procédé inclut du solvant sur un desséchant qui est ensuite filtré.

Tableau 2 : Liste des points de pénalité pour calculer l'EcoScale

L'EcoScale peut être calculé directement à l'aide d'un logiciel, disponible en libre accès sur Internet, en entrant toutes les informations nécessaires sur la synthèse chimique à évaluer.³²

Les deux exemples de l'**Annexe 3** (page 233), permettent d'illustrer l'utilisation de l'EcoScale. En effet, l'oxydation de l' α -chlorotoluène en acide chlorobenzoïque,³³ avec 22 points de pénalité seulement et un EcoScale de 78, est considérée comme une excellente synthèse selon l'indicateur de K. Van Aken et coll. Par contre, la synthèse du benzamide nécessitant l'hexaméthylidisilazane (HMDS)³⁴ et PdCl₂ comme catalyseur présente 68 points de pénalité et possède un EcoScale insuffisant de 32, notamment dû au faible rendement obtenu et à la nécessité de purifier le benzamide sur colonne chromatographique.

I.3.7. Développement d'autres outils intéressants

Certains chimistes s'intéressent à l'optimisation de ces indicateurs de la chimie verte afin de les intégrer dans la stratégie de synthèse pour la rendre plus efficace et plus éco-compatible.³⁵ Ainsi l'efficacité massique de réaction (RME) peut être représentée sous forme d'un pentagone radial qui permet de déterminer les facteurs prédominants tels que l'économie d'atomes, le facteur E, les coûts de la matière première, la stœchiométrie, etc.,³⁶

alors que d'autres indicateurs prennent en compte le procédé et le produit dans son ensemble (analyses de cycle de vie, bilans en masse, recyclage, ...).³⁷

I.4. Conclusion

Les chimistes ont maintenant accès à un nombre important d'indicateurs qui permettent de déterminer l'efficacité de leurs réactions en termes de rendement, de production de déchets, d'impacts environnemental et économique. Bien qu'ils donnent de nombreuses informations sur une synthèse, ils doivent être utilisés avec précaution selon les facteurs à mettre en évidence. Les indicateurs globaux ou la confrontation de plusieurs indicateurs sont donc préférables car ils permettent de ne pas tirer de conclusions hâtives sur le caractère éco-compatible d'une réaction chimique.

Ainsi, nous nous attacherons à calculer systématiquement le rendement et le facteur E, ainsi que de façon occasionnelle et justifiée d'autres indicateurs plus spécifiques (EcoScale, EATOS, ...) pour les synthèses décrites dans ce manuscrit.

Bibliographie - CHAPITRE 2

Les ultrasons de puissance pour la chimie organique

- II.1. Définition de la sonochimie
 - II.1.1. Ondes ultrasonores
 - II.1.2. Phénomène de cavitation
 - II.1.2.1. Dynamique de la bulle
 - II.1.2.2. Cavitation stable et cavitation transitoire
 - II.1.2.3. Facteurs affectant la cavitation
 - II.1.3. Estimation des paramètres ultrasonores
 - II.1.3.1. Vitesse de l'onde ultrasonore
 - II.1.3.2. Puissance acoustique
 - II.1.3.3. Intensité ultrasonore
 - II.1.3.4. Production de radicaux
 - II.1.3.5. Méthodes pour déterminer les zones de cavitation
 - II.1.3.6. Sonoluminescence
- II.2. Histoire de la sonochimie
- II.3. Matériel utilisé en sonochimie
 - II.3.1. A l'échelle du laboratoire
 - II.3.1.1. Bacs à ultrasons
 - II.3.1.2. Sondes ultrasonores
 - II.3.1.3. Réacteurs cup-horn
 - II.3.1.4. Réacteurs sifflets
 - II.3.1.5. Transducteurs pour réacteurs en continu
 - II.3.2. A l'échelle industrielle
- II.4. Réactions organiques activées par ultrasons
 - II.4.1. Classification des effets sonochimiques
 - II.4.2. Sites de la réaction sonochimique
 - II.4.3. Sonochimie organique
- II.5. Optimisation de procédés ultrasonores
- II.6. Conclusion

Pour commencer...

Dans le monde animal, de nombreuses espèces comme les chiens, les cétacés et les chauves-souris peuvent entendre les ultrasons.³⁸ Les chauves-souris sont même capables d'émettre des ultrasons dans une gamme de fréquences de 30 à 80 kHz, afin de percevoir leur environnement.



Figure 2 : Photographie de chauve-souris ³⁸

Un autre exemple, *Amolops tormotus*, une grenouille chinoise mesurant 40 mm en moyenne, est la seule espèce connue non-mammifère, capable d'émettre et de percevoir des ultrasons de plus de 100 kHz ! Elle vit près des sources d'eau chaude de Huangshan, en Chine, bien loin de l'Angleterre où le physiologiste Francis Galton a découvert en 1883 les ultrasons, inaudibles à l'oreille humaine. Il a inventé par la suite le premier outil permettant de générer des ultrasons.

Les applications des ultrasons se retrouvent dans différents secteurs comme :

- ⇒ en médecine (échographie par ultrasons focalisés) ;
- ⇒ en laboratoire (nettoyage ou désinfection du matériel à l'aide des bacs à ultrasons)
- ⇒ dans l'industrie des plastiques et des métaux (coupe ou soudure des thermoplastiques, soudure des métaux non ferreux) ;
- ⇒ dans l'industrie alimentaire (découpe de fromages, de pâtes, de viandes, de poissons et de gâteaux à très haute vitesse) ;
- ⇒ en télémétrie (mesure de distances grâce aux sonars).

Ce chapitre présente la description des ultrasons et tout particulièrement leur utilisation en chimie organique, aussi appelée **sonochimie organique**

II.1. Définition des ultrasons

Le terme « **sonochimie** » est utilisé pour décrire les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les « **ultrasons** », notés généralement **US** ou représentés schématiquement par quatre parenthèses « **))))** ». Les effets des ultrasons sont liés directement au phénomène de **cavitation** qui correspond à la formation, à la croissance et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides. La brusque implosion de ces bulles de gaz de quelques micromètres de diamètre est accompagnée d'effets locaux très intenses, **mécaniques et chimiques**, à la base de l'ensemble des applications de la sonochimie.

II.1.1. Ondes ultrasonores

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de la fréquence de l'onde acoustique émise : les infrasons, les sons audibles, les ultrasons et les hypersons (**Figure 3**).

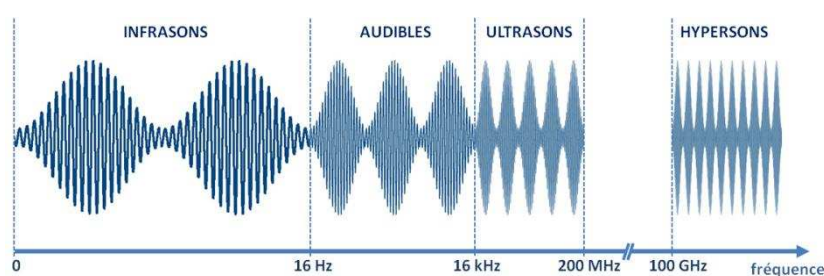


Figure 3 : Domaines du son en fonction de la fréquence

Les ultrasons sont des ondes élastiques qui possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores telles que la déformation du milieu dans lequel elles se propagent. Les deux paramètres les plus évidents pour la caractérisation d'une onde de pression alternative sont la **fréquence f** (entre 16 Hz et 200 MHz) et l'**amplitude P**. L'**Equation 13** illustre une forme simplifiée de l'évolution temporelle de la pression P_t en un point donné d'un milieu élastique tel que l'eau.

$$P_t = P_{\max} \times \sin(2\pi t + \phi) \quad (\text{Equation 13})$$

avec P_{\max} l'amplitude maximale ; t , le temps et ϕ , la phase.

La fréquence f (en Hz) d'une onde de pression s'exprime par la relation de l'**Equation 14** :

$$f = c / \lambda \quad (\text{Equation 14})$$

avec c , la vitesse du son (1435 m.s^{-1} dans l'eau en conditions normales) et λ , la longueur d'onde (en m).

II.1.2. Phénomène de cavitation

II.1.2.1. Dynamique de la bulle

Dans le milieu liquide, l'action des ultrasons repose essentiellement sur le phénomène de cavitation. La cavitation est définie comme une perturbation du milieu liquide continu sous l'effet de contraintes excessives, accompagnée par la formation, l'expansion et finalement l'implosion violente de bulles créées par cette perturbation. La cavitation décrit l'oscillation non linéaire d'une bulle de gaz et/ou de vapeur dans un liquide (**Figure 4**). La variation de pression responsable de la croissance de la bulle peut être provoquée par un champ acoustique de forte puissance. On parle dans ce cas de **cavitation acoustique**,³⁹ phénomène à l'origine des transformations chimiques observées. En s'effondrant sur elles-mêmes, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale, comparable à la température à la surface du Soleil, de très haute pression, des ondes de choc, des microcourants acoustiques et des microjets.⁴⁰

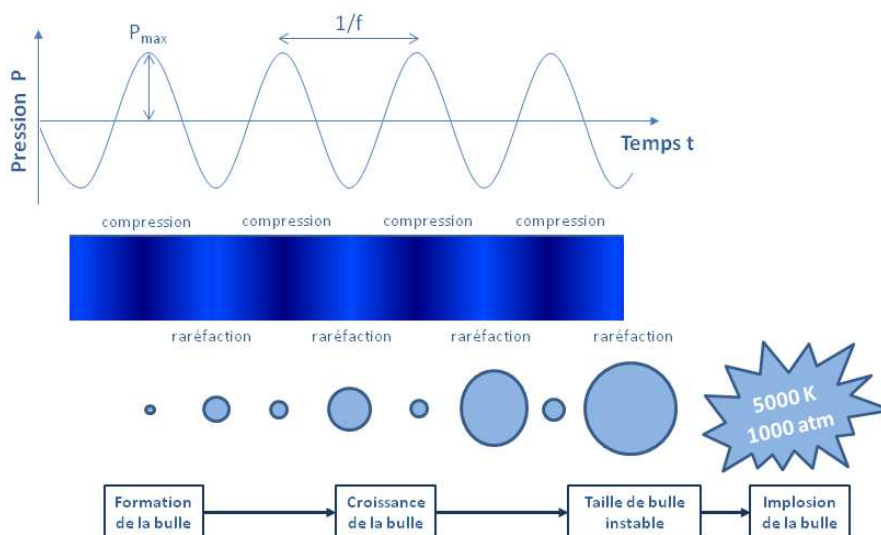


Figure 4 : Représentation schématique du phénomène de cavitation

La dynamique de la bulle est, en première approximation, la conséquence de la compétition des forces inertielles, c'est-à-dire issues de la différence de densité du gaz et du liquide, des forces de cohésion issues de la tension superficielle et de la pression oscillante imposée.

Si les ondes ultrasonores périodiques sont suffisamment intenses, elles provoquent, dans les zones de dilatation, une pression locale inférieure à la pression ambiante, créant des microcavités dont le diamètre peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Quand la pression oscillante imposée redevient « positive », ces cavités subissent un très bref

effondrement et implosent en moins d'une microseconde, induisant localement, au sein de la bulle, des températures d'environ 5000 K et des pressions proches de 1000 bars, des vitesses de réchauffement et de refroidissement supérieures à 10^{10} K.s^{-1} , des chocs divergents au voisinage immédiat et des jets liquides violents à proximité des parois solides avoisinant la bulle, d'une vitesse de l'ordre de 100 m.s^{-1} . Les conséquences de ces variations brutales sur le milieu soumis aux ultrasons sont mises en évidence par l'élévation de température du milieu liquide et la formation de radicaux libres entraînant des modifications chimiques de ce dernier.⁴¹

L'ensemble de ces considérations sont regroupées sous le nom de « **théorie du hot spot** » (pour « théorie du point chaud »). Les ultrasons sont donc dits « **de puissance** » (par opposition aux ultrasons « de diagnostic ») lorsqu'ils modifient le milieu dans lequel ils se propagent. Leur action dépend de la nature de ce milieu : les principaux effets sont de type mécanique, thermique et/ou chimique.

II.1.2.2. Cavitation stable et cavitation transitoire

Les interactions entre bulles gazeuses et ondes ultrasonores sont différentes selon l'amplitude de la variation de pression. A faible amplitude de variation de pression, la bulle de gaz répond de façon linéaire à la variation de pression, son diamètre varie de façon sinusoïdale simultanément à la pression. Pour une amplitude de variation de pression donnée, il existe une fréquence de résonance pour laquelle l'amplitude des vibrations de la bulle est maximale. Ce phénomène porte le nom de **cavitation stable** qui ne conduit généralement pas aux phénomènes sonochimiques.⁴²

A forte amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle gazeuse devient non linéaire. C'est le phénomène de **cavitation transitoire**. Après quelques cycles acoustiques, l'expansion des bulles entraînant une augmentation du volume gazeux supérieure à la diminution se produisant durant la compression, les forces de tension superficielle à l'interface gaz-liquide ne peuvent contrarier les forces de cisaillement lors de la contraction de la bulle. La bulle se contracte à grande vitesse sur un petit volume en un collapsus brutal, à l'origine de températures et de pressions extrêmes au moment de l'implosion de la cavité. Elle subit des distorsions asymétriques et des jets de liquides sont projetés dans la bulle, formant de nouvelles microbulles dans le liquide. Les fortes températures engendrées peuvent provoquer la dissociation de la vapeur d'eau en radicaux H^\bullet et HO^\bullet , la dissociation

des autres molécules gazeuses et l'émission de lumière, connue sous le nom de sonoluminescence (voir partie II.1.3.6., page 43).

II.1.2.3. Facteurs affectant la cavitation

Les conditions ambiantes d'un système réactionnel peuvent fortement influencer sur l'intensité de la cavitation acoustique qui affecte alors directement la vitesse ou le rendement de la réaction chimique. L'apparition de la cavitation acoustique dans le milieu liquide dépend d'un grand nombre de paramètres comme la puissance et la fréquence des ultrasons, la pression ambiante, la nature du solvant, la température, la présence d'impuretés solides ou de gaz dissous, ou encore la forme du réacteur sonochimique.

➤ Une **puissance acoustique** minimale est nécessaire pour observer le phénomène de cavitation, connue sous le nom de seuil de Blake, déterminé à partir de la pression hydrostatique du milieu en fonction du rayon du noyau de cavitation.⁴³ L'intensité acoustique dépend également de l'impédance acoustique du milieu, qui augmente lorsque le milieu entre en cavitation.

➤ Seule la **fréquence ultrasonore** détermine la courte durée de vie des bulles lors de la cavitation transitoire. Le rayon maximal de ces bulles diminue proportionnellement avec la fréquence de l'onde ultrasonore. Les bulles qui cavitent sont celles qui possèdent une fréquence d'oscillation libre (fréquence de Minnaert) plus élevée que celle imposée par le champ acoustique.⁴⁴

➤ Plus la **pression hydrostatique** augmente, moins la cavitation est favorable, mais plus l'implosion de la bulle est énergétique et plus les effets sonochimiques obtenus sont plus efficaces.⁴⁵ A. Henglein et M. Gutiérrez ont observé, quel que soit le gaz étudié, une diminution du taux de formation de bulles avec l'augmentation de la pression externe.⁴⁶

➤ La plupart des applications ultrasonores sont réalisées dans l'eau. Toutefois, d'autres **solvants** peuvent être utilisés sous ultrasons en chimie organique. Cependant, la sonochimie ne peut être observée dans la plupart des solvants organiques communs en raison de leur tension de vapeur importante qui diminue grandement l'intensité de la cavitation. La sonoluminescence du *n*-butanol sous air par exemple, est 200 fois moins intense dans l'eau.⁴⁷ Plus les forces de cohésion agissant dans un liquide, telles que la viscosité et la tension de surface, sont importantes, plus le phénomène de cavitation est difficile à

atteindre.⁴⁸ La viscosité est également en relation étroite avec l'amortissement de l'onde ultrasonore.

➤ La **température du solvant** peut jouer un double rôle lorsque celui-ci est soumis aux ultrasons. D'un côté, l'augmentation de la température diminue toutes les interactions (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, attractions dipolaires, etc) et améliore les phénomènes de diffusion. D'un autre côté, la cavitation est plus facilement atteinte à de faibles températures, quand la puissance ultrasonore du générateur reste constante.⁴⁹

➤ Des bulles de **gaz dissous** dans un fluide peuvent favoriser la cavitation car elles améliorent la phase de germination. Pour cette raison, un gaz est souvent introduit en solution jusqu'à saturation, par un bullage continu, pour augmenter de façon significative les effets de la cavitation. Classiquement des gaz monoatomiques comme l'hélium, l'argon et le néon sont utilisés.⁵⁰

➤ La **géométrie du réacteur** et la **hauteur de solvant** peuvent également influencer sur les effets sonochimiques produits, selon les réflexions des ondes ultrasonores sur les parois. Ces paramètres seront précisés dans la partie **II.3.** de ce chapitre.^{51, 52}

A l'heure actuelle, bien que l'ensemble des mécanismes ne soit pas totalement élucidé, il est couramment admis que, dans l'eau, les **fréquences** dites **basses** (comprises entre 20 et 80 kHz) permettent l'obtention de bulles de cavitation transitoire relativement peu nombreuses mais de dimensions élevées, conduisant à des effets physiques prédominants sur les effets chimiques. Les **hautes fréquences** ultrasonores (150 à 2000 kHz), quant à elles, sont à l'origine de nombreuses bulles de cavitation transitoire de plus faible diamètre, favorisant la production de radicaux hydroxyles et donc, les réactions d'oxydation radicalaire des solutés organiques hydrophiles. A haute fréquence, les bulles possèdent un temps d'expansion (durant le cycle de raréfaction de pression) et de collapsus (durant le cycle d'augmentation de pression) plus faible qu'à basse fréquence. Il est schématiquement possible de distinguer deux grandes familles d'applications des ultrasons, basées soit sur les actions sonophysiques, soit sur les actions sonochimiques.⁵³

II.1.3. Estimation des paramètres ultrasonores

De nombreux paramètres peuvent modifier l'effet des ultrasons sur une réaction chimique. Il est d'ailleurs parfois difficile de reproduire des expériences conduites sous ultrasons et décrites dans la littérature, car le matériel est très différent d'un groupe de

recherche à l'autre. De plus, certaines publications ne décrivent pas précisément les caractéristiques sonochimiques de la réaction étudiée. Nous nous attacherons donc à les décrire dans la suite de cette partie afin de permettre une meilleure reproductibilité des expériences, même réalisées avec un autre type de matériel. En chimie organique, toutes les informations expérimentales nécessaires pour reproduire une réaction sont généralement clairement indiquées (solvant, température de réaction, mode d'agitation, temps de réaction, etc). Il doit en être de même lorsque les ultrasons sont utilisés.

II.1.3.1. Vitesse de l'onde ultrasonore

La vitesse de propagation de l'onde ultrasonore (c , la vitesse du son, en m.s^{-1}) est égale à 1435 m.s^{-1} dans l'eau pure à 25°C . Elle peut être calculée dans les fluides purs en fonction de la température du milieu (T en $^\circ\text{C}$) et du nombre de carbone C_n selon l'équation suivante (Equation 15) :

$$c = a + b/C_n - (d + e/C_n) \times T \quad (\text{Equation 15})$$

Z. Wang et coll. ont évalué en 1991 les constantes de l'équation (a , b , d et e) pour des alcanes linéaires et des alcènes terminaux. Ils ont également montré que l'augmentation de la vitesse est inversement proportionnelle à la température du fluide.⁵⁴ De plus, la vitesse augmente de façon inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone.

Depuis ces travaux, de nombreuses études ont permis d'estimer la vitesse de l'onde ultrasonore dans différents liquides et notamment dans des mélanges de solvants organiques.⁵⁵

II.1.3.2. Puissance acoustique

La définition de la puissance d'un équipement ultrasonore est rarement évidente pour les chimistes non spécialistes. Souvent, seule la consommation de l'alimentation électrique est indiquée dans les publications. Cependant, d'énormes différences entre la puissance électrique consommée (P_{elec}) par l'équipement et la puissance réellement dissipée dans le fluide sont constatées. C'est pourquoi la majorité des chimistes estime que la méthode d'évaluation de la **puissance acoustique** (P_{acous}) par mesure calorimétrique est satisfaisante et pratique.⁵⁶ Au dessus du seuil de cavitation, une partie de l'énergie acoustique est convertie en chaleur par absorption. Si la masse de liquide soumis aux ultrasons m (en g) et sa capacité calorifique massique c_p (en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) sont connues, l'élévation de température

initiale par unité de temps $((dT/dt)_{t0}$ en $K.s^{-1}$) induite par les ultrasons peut facilement être convertie en apport d'énergie, en utilisant l'Equation 16 :

$$P_{\text{acous}} = m \times c_p \times (dT/dt)_{t0} \quad (\text{Equation 16})$$

Généralement, la puissance acoustique est rapportée à un volume et est alors exprimée en puissance acoustique volumique, $P_{\text{acous.vol}}$ donnée en $W.L^{-1}$.

M. A. Margulis et coll. ont décrit en 1991 la mesure très précise de la puissance absorbée dans un système, en comparant les conditions ultrasonores à l'effet Joule dans le cas d'une thermistance étalonnée.⁵⁷ De nombreuses méthodes pour déterminer précisément, par calorimétrie, la puissance acoustique dans un milieu ont été publiées depuis.^{58,59} De plus, d'autres mesures physiques de puissance, moins couramment appliquées, sont basées sur l'utilisation d'hydrophones,⁶⁰ de balances acoustiques par une méthode radiométrique⁶¹ ou encore l'érosion de feuilles métalliques par la cavitation (Annexe 4).⁵⁸

La détermination de la puissance acoustique permet d'estimer le rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique, $E_{\text{acous}/\text{élec}}$, c'est-à-dire le rapport entre la puissance acoustique et la puissance électrique. Globalement ce rendement de conversion $E_{\text{acous}/\text{élec}}$, appelé efficacité ultrasonore, est de 20–30% pour les ultrasons de basse fréquence et de l'ordre de 60–70% pour les ultrasons de haute fréquence. Les mesures sont généralement effectuées dans l'eau pure en utilisant des réacteurs adiabatiques.

II.1.3.3. Intensité ultrasonore

Dans le cas d'une onde progressive plane ou sphérique, la pression acoustique (P_A , en Pa) et l'intensité acoustique théorique des ultrasons (I_{max} en $W.m^{-2}$) sont liées par l'Equation 17 :

$$I_{\text{max}} = P_A^2 / 2\rho c \quad (\text{Equation 17})$$

avec ρ , la densité du fluide (en $kg.m^{-3}$) ; c , la vitesse du son dans le milieu ($m.s^{-1}$)

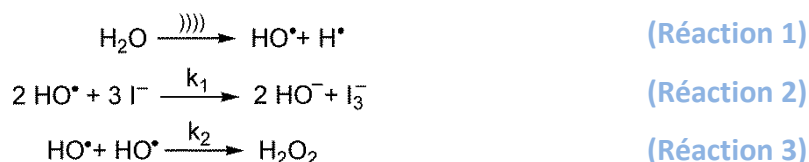
Le terme ρc correspond à l'impédance acoustique du milieu, dont la valeur équivaut à $1,5.10^6 \text{ kg.m}^{-2}.s^{-1}$ dans l'eau. La détermination de l'intensité acoustique réelle est estimée par la mesure de la puissance acoustique, rapportée à la surface de la sonde (Equation 18) :

$$I_{US} = P_{\text{acous}} / S_{\text{sonde}} \quad (\text{Equation 18})$$

avec I_{US} , l'intensité acoustique réelle mesurée (en $W.cm^{-2}$)
et S_{sonde} la surface de la sonde émettant les ultrasons (en cm^2)

II.1.3.4. Production de radicaux

Le dosimètre chimique le plus conventionnel pour la caractérisation de la production de radicaux libres obtenus par irradiation ultrasonore est certainement l'iodure de potassium (KI). Le rendement de la réaction de production d'iode par irradiation d'une solution aqueuse d'iodure de potassium en un temps donné, connue sous le nom de réaction de Weissler,⁶² est considéré comme une mesure relative du rendement de cavitation acoustique. En effet, la cavitation transitoire conduit à la décomposition de la vapeur d'eau en radicaux H^\bullet et HO^\bullet (Réaction 1). Les ions iodures sont alors oxydés par les radicaux HO^\bullet formés et transférés en phase liquide (Réaction 2). En absence de piège à radicaux, les radicaux hydroxyles forment du peroxyde d'hydrogène par recombinaison en phase gazeuse ou à l'interface liquide/gaz (Réaction 3). Le protocole de mesure dosimétrique avec KI est détaillé dans la littérature.⁶³



Les constantes de vitesse des deux réactions sont comparables et très élevées : $k_1 = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_2 = 6,2 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'avantage de cette méthode réside dans la détermination aisée de la concentration en ions I_3^- , par analyse UV-Visible à la longueur d'onde de 355 nm ($\epsilon_{355\text{nm}} = 26303 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), et par conséquent de la concentration en radicaux hydroxyle HO^\bullet .⁶⁴

D'autres méthodes sont également utilisées pour quantifier les radicaux produits sous ultrasons comme les dosimétries de nitrite, de nitrate ou encore de téréphthalates.⁶⁵ Ces mesures permettent de déterminer la vitesse de formation d'un anion (par exemple de NO_2^- , exprimée en mol.s^{-1}) et de calculer l'efficacité sonochimique SE (pour « sonochemical efficiency ») déterminée par les Equations 19 et 20 :

$$SE_{\text{élec}} = \frac{n_{\text{ion}}}{E_{\text{élec}}} = \frac{v_{\text{ion}}}{P_{\text{élec}}} \quad \text{(Equation 19)}$$

$$SE_{\text{acous}} = \frac{n_{\text{ion}}}{E_{\text{acous}}} = \frac{v_{\text{ion}}}{P_{\text{acous}}} \quad \text{(Equation 20)}$$

avec n_{ion} le nombre de moles de l'ion considéré (I_3^- , NO_2^- , NO_3^- , etc, en mol) ; $E_{\text{élec}}$ l'énergie électrique (en J) ;
 $P_{\text{élec}}$ la puissance électrique (en W) ; v_{ion} la vitesse de formation de l'ion considéré (en mol.s^{-1}) ;
 E_{acous} l'énergie acoustique (en J) et P_{acous} la puissance acoustique (en W).

Les efficacités sonochimiques donnent accès à la puissance globale du système en prenant en compte à la fois les pertes de puissance et la formation de radicaux.

Une autre méthode, très précise mais non disponible dans l'ensemble des laboratoires, est le piégeage de spin des radicaux formés sous ultrasons et suivi par spectroscopie RPE.⁶⁶

Dans les milieux non-aqueux, d'autres radicaux que HO• peuvent être générés. La sonolyse de différents solvants organiques a été étudiée par RPE dans des bacs à ultrasons de faible énergie.^{67,68} La sonolyse est plus importante pour des liquides de faible volatilité. Ainsi, l'utilisation du diméthylformamide (DMF) en tant que solvant dans des réactions sonochimiques peut s'avérer problématique à cause du clivage de la liaison C–N.

II.1.3.5. Méthodes pour déterminer les zones de cavitation

A cause des caractéristiques intrinsèques des ondes ultrasonores (voir [Equation 14](#)), il est impossible d'obtenir un phénomène homogène sur tout le volume d'un liquide. L'onde ultrasonore se propage depuis la source d'émission dans un cône défini par l'[Equation 21](#). 90% de l'énergie se propage dans ce volume ; c'est pourquoi la géométrie des réacteurs a une importance majeure lors d'émissions ultrasonores.

$$\sin\theta = 1,2 \lambda / d \quad \text{(Equation 21)}$$

avec θ , la moitié de l'angle du cône (en°) ; λ , la longueur d'onde (en m) et d , le diamètre de la source (en m).

Différentes méthodes permettent de déterminer la zone « active » dans un réacteur : méthodes optiques (diffraction de lumière), chimique, électrique, mécanique (voir [Annexe 4](#), page 234),⁶⁹ mesure de l'augmentation locale de température (thermocouple siliconé), utilisation de capteurs de microdiffusion, de capteurs de microvibration thermique,⁷⁰ de microphones ou encore la sonoluminescence (voir paragraphe suivant [II.1.3.6.](#)).

II.1.3.6. Sonoluminescence

Dans les conditions extrêmes créées par l'effondrement de la bulle, des phénomènes physiques ont lieu dont l'une des conséquences est l'émission de photons. Ce phénomène, appelé la **sonoluminescence (SL)**, est intimement lié à la cavitation, mais son origine physique reste encore mal comprise aujourd'hui. La sonoluminescence est souvent observée grâce à l'ajout de luminol, le 3-aminophthalhydrazide, qui s'oxyde en présence de radicaux HO• en acide 3-aminophthalique possédant des électrons dans un état excité. La désexcitation de ces électrons provoque l'émission d'énergie de lumière bleue visible constituée de photons de

longueur d'onde $\lambda = 430 \text{ nm}$. Généralement, cette méthode n'est pas quantitative mais permet de faire une cartographie précise des zones efficaces d'un réacteur sonochimique. En réalité, cette méthode correspond plus précisément à de la chimiluminescence (Figure 5).⁷¹

A l'aide de détecteurs spécifiques, on obtient des spectres UV-Visible de la sonoluminescence observée dans le réacteur sonochimique,⁷² qui permettent d'examiner l'activité de radicaux ou d'espèces excitées formées dans la phase gazeuse de la bulle (HO^\bullet , H^\bullet , X^\bullet , OH^\bullet , C_2^\bullet , CN^\bullet , etc) pendant l'implosion et leur possible relargage dans la phase liquide.

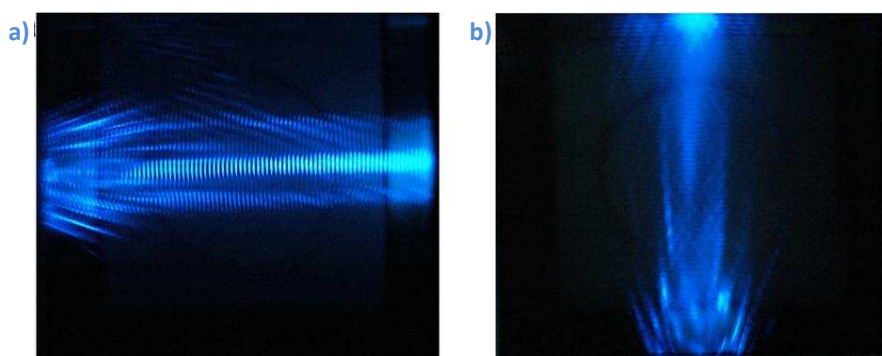


Figure 5 : Photographie de luminescence sonochimique à partir de luminol pour un transducteur de 60 W électriques : (a) 472 kHz, source US sur le côté (b) 422 kHz, source US en bas

II.2. Histoire de la sonochimie

En 1794, Lazzaro Spallanzani (1729–1799) a découvert en bandant les yeux à des chauves-souris et en plaçant des fils tendus dans son laboratoire que leur mode de déplacement était basé sur les ultrasons.

L'Homme n'a été en mesure d'utiliser les ultrasons de façon fiable que depuis le début du XX^{ème} siècle. Pourtant, les ultrasons ont été découverts en 1883 par le physiologiste François Galton (1822–1911) qui a fabriqué le premier « sifflet à ultrasons », produisant des sons auxquels seuls les chiens réagissaient. Mais la découverte de la piézoélectricité par les frères Pierre (1859–1906) et Jacques (1856–1941) Curie a permis une production et une utilisation plus aisée des ultrasons (Voir [Annexe 5](#), page 235).

Ainsi, durant les années 1910, il a été possible de générer des ultrasons dans l'eau grâce à des matériaux piézoélectriques et de puissants dispositifs électroniques. Après le drame du Titanic, Paul Langevin (1872–1946) suggère l'utilisation des ultrasons pour la détection d'icebergs et développe en 1917 un système de sonar, appelé *hydrophone*, utilisant ces

vibrations non audibles pour détecter les sous-marins par l'écholocalisation. C'est alors la première application industrielle des ultrasons.

Des études ont ensuite rapidement permis d'observer des modifications du milieu dans lequel les ultrasons se propageaient. Dans ce contexte, les travaux de Robert William Wood (1868–1955) et d'Alfred Lee Loomis (1887–1975) en biologie ainsi que ceux en chimie de Theodore William Richards (1868–1928) et d'Alfred Lee Loomis sont considérés comme les premières expérimentations sonochimiques.^{73,74}

Il a fallu cependant attendre les années 1980 et l'apparition des premiers générateurs ultrasonores fiables et commercialisés pour que des chercheurs démontrent que les ondes ultrasonores offrent d'indéniables perspectives en chimie. E. A. Neppiras utilise alors pour la première fois le terme de « sonochimie » dans une revue sur la cavitation.⁷⁵ Quelques années plus tard, Jean-Louis Luche décrit les effets vrais et faux de la sonochimie et un grand nombre de réactions réalisées sous ultrasons a été rapporté, offrant de nombreuses perspectives.⁷⁶

II.3. Matériel utilisé en sonochimie

Un dispositif produisant des ultrasons est communément appelé **transducteur** (Figure 6). La technologie des transducteurs est basée sur les propriétés des matériaux piézoélectriques permettant de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. Cette vibration mécanique est alors transmise dans le milieu liquide sous forme d'onde ultrasonore. Les transducteurs piézoélectriques utilisent l'effet piézoélectrique inverse de monocristaux naturels ou synthétiques (comme le quartz) ou de céramiques en titanate de baryum ou titano-zirconate de plomb (PZT) de formule chimique $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, facilement usinables. Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un disque, d'une plaque ou d'un anneau sur les faces desquels sont fixées deux électrodes métallisées. Lorsqu'une tension électrique est appliquée à ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique. Les amplitudes de déplacement (ou vibrations) des céramiques sont très faibles, d'environ quelques micromètres. Classiquement, la céramique est collée ou bridée sur une masse (et parfois une contre-masse) en métal ou en verre afin de l'isoler du milieu liquide dans lequel sont transmis les ultrasons. Le transducteur, constitué de cet assemblage, développe un déplacement

maximal à certaines fréquences particulières qui dépendent de sa géométrie : ces fréquences sont appelées **fréquences de résonance**.



Figure 6 : Série de transducteurs 300, 500 et 800 kHz

Pour créer une onde ultrasonore, il suffit donc de fournir au transducteur une tension électrique de fréquence égale à sa fréquence de résonance. Un générateur électrique doit être utilisé pour transformer la tension du secteur (220 V – 50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système (par exemple 1000 V – 20 kHz). Les rendements de conversion de l'énergie électrique fournie au générateur en énergie acoustique transmise au milieu sont actuellement proches de 30 à 40 % dans le meilleur des cas. Leur optimisation représente donc un enjeu technologique important pour le développement à l'échelle industrielle d'applications potentielles mettant en œuvre les ultrasons. Il existe différents appareillages, du plus banal au plus perfectionné, qui permettent de produire des ultrasons. Ce paragraphe présente succinctement chacun de ces systèmes en mettant en avant leurs avantages pratiques et leurs inconvénients.

II.3.1. A l'échelle du laboratoire

II.3.1.1. Bacs à ultrasons

Ces émetteurs ultrasonores peu onéreux sont très répandus dans les laboratoires où ils servent, par exemple, à briser ou créer des émulsions, à dissoudre des composés, à dégazer les solvants ou encore à nettoyer la verrerie. Ce type d'appareillage génère des fréquences comprises entre 20 et 60 kHz à de faibles intensités acoustiques, généralement comprises entre 1 et 5 W.cm⁻² afin de ne pas endommager le bac lors de la cavitation acoustique. La source vibrante est généralement placée au fond d'un bac, même si certaines alternatives existent (Figure 7).

L'irradiation ultrasonore se fait d'une manière indirecte. Un liquide, généralement l'eau, sert à transmettre l'énergie depuis la zone d'irradiation jusqu'au réacteur où se produit la réaction chimique. Par conséquent, le champ ultrasonore n'est pas homogène dans tout le

volume d'eau. L'emplacement du réacteur dans le bac est donc essentiel afin d'utiliser le maximum d'intensité acoustique au cours de la réaction mise en jeu.⁷⁷ De plus, si le bain d'eau n'est pas thermostaté, il chauffe sous l'effet des ultrasons, faisant varier la température du milieu réactionnel au cours du temps. Ces appareils présentent donc certaines limites en termes de reproductibilité des expériences.⁷⁸

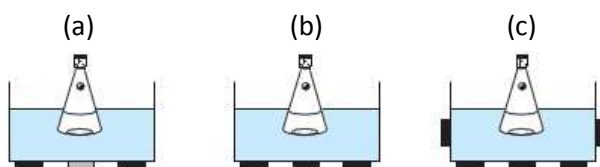


Figure 7 : Différentes configurations de bacs à ultrasons :
a) bac multifréquence b) bac à ultrasons usuel c) bac à faisceaux orthogonaux

II.3.1.2. Sonde ultrasonore

Le terme de sonde ultrasonore définit souvent, par abus de langage, un appareillage d'irradiation complet alors que ce dernier est composé en réalité de quatre parties distinctes qui sont (a) le générateur, (b) le convertisseur ultrasonore, (c) la sonde d'amplification (ou contre-masse) et (d) la sonde ultrasonore proprement dite ou sonde détachable (**Figure 8**). Le générateur permet de transformer le courant électrique usuel en énergie électrique à haute fréquence. Le convertisseur transforme l'énergie électrique en énergie mécanique d'une fréquence donnée. La sonde d'amplification augmente l'amplitude de l'onde ultrasonore tandis que la sonde ultrasonore transmet l'onde au milieu réactionnel. Ces sondes possèdent deux différences fondamentales par rapport aux bacs à ultrasons puisqu'elles permettent une irradiation directe du milieu tout en acceptant des puissances acoustiques plus de 100 fois supérieures à celles des bacs. Elles sont généralement fabriquées en alliage de titane afin de résister à l'érosion due à la cavitation.

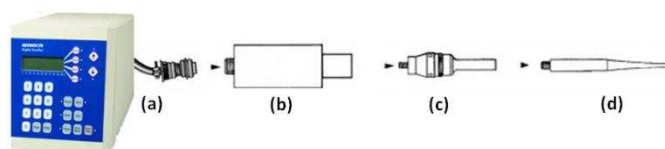


Figure 8 : Appareillage d'irradiation à sonde ultrasonore
a) générateur b) convertisseur c) contre-masse d) sonde ultrasonore

La longueur de la sonde est précisément égale à un multiple de la demi-longueur d'onde (par exemple 12,5 cm à 20 kHz). L'intensité générée est inversement proportionnelle à la surface de la zone irradiante. Celle-ci est choisie en fonction du volume à traiter. Lors de

l'utilisation de ces appareils de forte énergie, une augmentation constante de la température du milieu est observée, pouvant mener à la modification des propriétés physico-chimiques de ce milieu, voire à l'ébullition du (ou des) composé(s) le(s) plus volatil(s), généralement le solvant. L'emploi de réacteur double-enveloppe, assurant la circulation d'un liquide de refroidissement, permet de thermostatier le milieu réactionnel.

L'utilisation d'un **mode pulsé** permet d'allouer une même quantité d'énergie dans des intervalles de temps différents et d'adapter les distributions de taille des gouttelettes pour des procédés d'émulsification par exemple.

II.3.1.3. Réacteurs cup-horn

Les réacteurs dits « cup-horn » (**Figure 9**) permettent une irradiation directe et intense du milieu dans lequel ils se trouvent. Ce type d'appareil, disponible chez de nombreux fournisseurs, est comparable à un bac à ultrasons de haute intensité. Cependant, la répartition du champ ultrasonore peut être beaucoup plus homogène si la géométrie adéquate du réacteur est employée. Ainsi, les réacteurs cup-horn permettent une irradiation de bas en haut généralement 50 fois plus intense qu'un bac à ultrasons classique.



Figure 9 : Réacteur cup-horn 20 kHz avec double-enveloppe en verre pour refroidir la solution

Des céramiques piézoélectriques fixées aux pieds des réacteurs chimiques à double enveloppe, cellules souvent conçues dans les laboratoires de recherche, sont généralement protégée par des hublots de verre borosilicaté d'épaisseur ajustée $n \times \lambda/4$ (avec n , un facteur allant de 1 à 3 et λ , la longueur d'onde) afin d'éviter les réflexions. Lorsque les volumes à traiter sont faibles, un récipient de verre (tube, ballon, bécher...) peut être plongé dans le réacteur. L'irradiation ultrasonore est alors indirecte et l'énergie fournie au milieu réactionnel est plus faible.

II.3.1.4. Réacteurs sifflets

L'emploi des réacteurs dits sifflets reste relativement confidentiel bien qu'ils aient été utilisés, par exemple, lors de réactions d'hydrolyse.⁷⁹ Ce type de réacteur consiste en une pompe qui force le passage du milieu réactionnel à travers un sifflet constitué de lames vibrantes. Ce protocole d'irradiation est très avantageux pour les réactions en milieux biphasiques liquide/liquide qui sont efficacement émulsionnés au niveau des lames. Ce dispositif n'est cependant pas adapté aux systèmes solide/liquide du fait de la faible largeur du sifflet non ajustée à la taille des particules solides. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques des réactifs employés doivent être contrôlées afin de préserver l'état des lames vibrantes qui peuvent, par exemple, être rapidement érodées par des produits corrosifs et par le phénomène de cavitation.

II.3.1.6. Transducteurs pour réacteurs en continu

Il existe d'autres types de transducteurs qui, comme dans l'exemple du réacteur sifflet, permettent un passage continu du fluide dans une zone irradiante. Ces dispositifs sont parfois qualifiés de réacteurs ouverts en opposition aux bacs, aux sondes et aux cup-horns qui sont habituellement utilisés en boucle fermée (mode « batch »). Par exemple, le transducteur à plaques parallèles permet une irradiation à flux continu par deux plaques vibrantes parallèles alors que le tube vibrant permet une irradiation radiale du fluide circulant dans une enceinte (Sonitube® de Syntetude SAS, Vibra-bar® d'UltrasonicPower Corporation, etc).⁸⁰

II.3.2. A l'échelle industrielle

L'utilisation des ultrasons en synthèse organique reste encore réservée à la recherche académique. En effet, le passage à l'échelle semi-industrielle voire industrielle reste encore difficile à mettre en œuvre. T. J. Mason affirme que « *la future contribution de la sonochimie à la chimie verte dépendra de la possibilité de développer à grande échelle les excellents résultats obtenus au laboratoire pour une utilisation industrielle* ». ⁸¹ En effet, l'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle reste pour le moment réservée à la soudure (Sonics®, Eurosonic, etc) et au nettoyage de pièces industrielles (Guyson, Société Nouvelle NPI 25, Unitech Annemasse, etc) dans le décolletage par exemple. ^{82,83}

Depuis l'exemple du réacteur ultrasonore industriel en boucle fermée utilisé en Roumanie pour l'extraction et la préparation de teintures à partir de diverses plantes sauvages (Figure 10), diminuant ainsi de 28 jours à 10 heures l'extraction,⁸⁴ quelques exemples récents en flux continu ont été développés.



Figure 10 : Extracteur ultrasonore 1000 L, de l'entreprise Plafar, Roumanie

⇒ **Extraction ultrasonore** : le procédé développé par l'entreprise Hielscher Ultrasonics permet d'extraire des composés organiques contenus dans les plantes et les semences.⁸⁵ Le procédé de l'entreprise Industrial Sonomechanics a montré que les ultrasons favorisent l'extraction des huiles à travers les parois des cellules et permettent un transfert de masse suffisant entre l'huile et l'alcool pour accélérer la réaction de transestérification.⁸⁶

⇒ **Génération et dépôt simultanés de nanoparticules sur des tissus** : le dépôt de nanoparticules métalliques sur des tissus leur donne d'excellentes propriétés bactériennes et ce procédé sonochimique en continu a permis de produire des bandages de coton biocides contenant 0,65 et 1,50 % en masse de CuO, démontrant une action bactéricide vis-à-vis de l'*Escherichia Coli*.⁸⁷

⇒ **Cristallisation ultrasonore** : l'application « Termed Solution Atomisation and Crystallization by Sonication (SAXTM) » a permis la production à grande échelle de corticostéroïdes contenant une budésonide synthétique aux propriétés anti-inflammatoires, administrés par inhalation dans le traitement d'asthme et de rhinite allergique (Figure 11).⁸⁸ Le procédé le plus développé industriellement issu de SAX, appelé « Ultrasound Mediated Amorphous to Crystalline transition (UMAX[®]) », permet le séchage par atomisation sous ultrasons pour la fabrication d'une large gamme de médicaments contre l'asthme et la broncho-pneumopathie chronique.

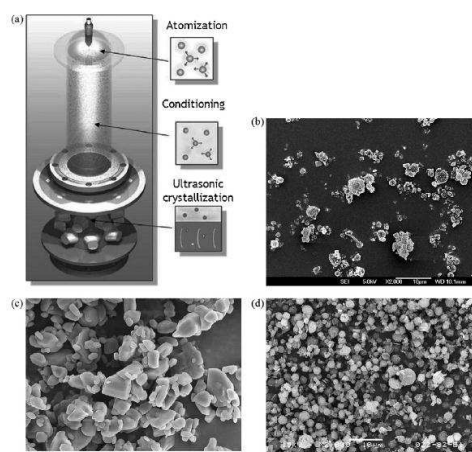


Figure 11 : Cristallisation ultrasonore (entreprise Prosonix, Grande-Bretagne)
(a) Schéma du procédé SAX (b) Corticostéroïde préparé classiquement (c) Corticostéroïde préparé classiquement puis micronisé (d) Corticostéroïde préparé par le système UMAX®

Bien entendu d'autres exemples d'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle pourraient être encore cités ici. Néanmoins, l'application des ultrasons à l'échelle industrielle en particulier pour des réactions en chimie organique est encore limitée par quelques difficultés techniques et de mise en œuvre.

II. 4. Réactions organiques activées par ultrasons

II.4.1. Classification des effets sonochimiques

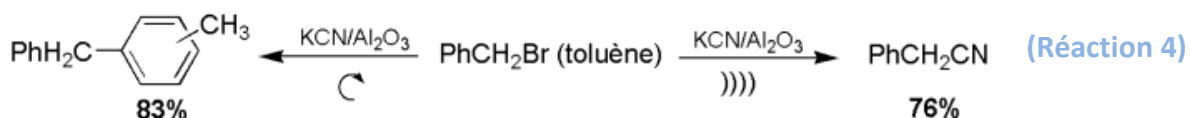
Durant de nombreuses années, la sonochimie en solution homogène est apparue d'un intérêt limité pour la synthèse organique. Les premières études, essentiellement en milieu aqueux, se soldaient par des résultats décevants, à l'interprétation aléatoire, à des rendements médiocres et à de faibles sélectivités. Par contre, les effets mécaniques de la cavitation en système biphasique étant plus faciles à prévoir, de nombreux auteurs ont longtemps négligé ses effets chimiques potentiels en solution. Ils considéraient alors la sonochimie comme un moyen d'agitation très utile en chimie hétérogène. Finalement, pour expliquer les phénomènes observés lors de l'utilisation des ultrasons en chimie organique, J.-L. Luche a proposé de séparer les réactions en trois catégories distinctes, ou « **types** », de réactions sonochimiques.⁸⁹

⇒ Les **réactions en milieu homogène sont dites de type I**. Elles se passent à proximité d'une bulle de cavitation lors de son implosion et profitent des conditions de température et de pression extrêmes qui y règnent. Ces conditions conduisent aussi à l'apparition de

radicaux libres très réactifs. On parle, dans ce cas, d'effets chimiques des ultrasons puisque la cavitation influe sur le déroulement de la réaction.

⇒ Les **réactions de type II s'opèrent en milieu hétérogène** et ne tirent avantage que des effets physiques des ultrasons tels que les effets de microémulsion ou de réduction de taille de particules. Dans ce cas, aucune modification du mécanisme réactionnel n'est observée et les intermédiaires chimiques de réactions ne sont pas issus de la cavitation. Bien que souvent intéressantes et valorisables, ces réactions sont parfois qualifiées de « **fausse sonochimie** ».

⇒ Les **réactions de type III** sont des **réactions hétérogènes** au cours desquelles des **phénomènes de transferts monoélectroniques** ont lieu. Ces réactions, dites ambivalentes, bénéficient ainsi des effets chimiques et physiques des ultrasons et il est souvent difficile de déterminer l'effet majeur de ces derniers. L'un des exemples les plus célèbres de réaction de type III est la réaction de **commutation sonochimique** (ou « sonochemical switching ») de T. Ando où les produits de réaction diffèrent selon si les ultrasons sont employés ou non (**Réaction 4**).⁹⁰



II.4.2. Sites de la réaction sonochimique

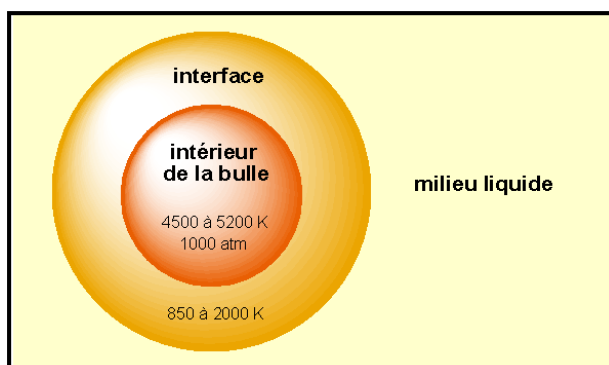


Figure 12 : Sites des réactions chimiques en milieu aqueux soumis à la cavitation acoustique selon la théorie du « hot-spot »

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une réaction peut avoir lieu dans trois régions différentes : à l'intérieur de la bulle de cavitation dans la phase gazeuse, dans le milieu liquide ou à l'interface des deux (Figure 12).⁹¹ Les conditions physiques dans chacune de ces régions sont très différentes et il est important de déterminer où se produit la réaction afin d'appréhender le mécanisme d'activation. Cette théorie du hot-spot est la plus largement

acceptée dans la communauté sonochimique pour expliquer l'origine de la sonochimie et de la sonoluminescence.

A l'intérieur de la bulle cavitante en solution aqueuse aérée où l'on trouve des conditions extrêmes avec des températures de l'ordre de 5000 K et des pressions de 1000 atm, un substrat peut être expulsé de la solution à cause de son faible degré de solvation et de sa grande volatilité.^{76,92} Dans l'eau et les solutions aqueuses, le phénomène principal est la sonolyse de la liaison O–H (**Réaction 1**) qui se produit dans la phase gazeuse de la bulle. Des phénomènes de pyrolyse de liaisons C–C, C–H ou C–X, avec X un halogène, peuvent également se produire selon les substrats ou si des solvants organiques sont utilisés.⁹³ De nombreux radicaux sont formés et des recombinaisons ont alors lieu.

Les réactions **à l'interface de la bulle** correspondant à un mécanisme indirect dans lequel la sonolyse des solvants ou des solutés volatils dans la bulle constitue une première étape. La sonolyse d'un composé amphiphile dans l'eau se produit préférentiellement par hydroxylation et d'autres oxydations par le radical hydroxyle HO[•]. La température de cette couche à la limite de la bulle a été estimée entre 850 K et 2000 K selon les études.⁹⁴

La troisième zone de **réaction est le milieu liquide** où les substrats qui réagissent sont très peu, voire non-volatils et fortement solvatés. En solution aqueuse, les produits d'oxydation présentent de réelles similitudes avec les produits obtenus par radiolyse ou par procédés avancés d'oxydation (H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂, etc).^{95,96} Dans ce cas, le mécanisme repose sur l'attaque radicalaire par les radicaux HO[•].

II.4.3. Sonochimie organique

Les synthèses sonochimiques en conditions homogènes sont peu décrites dans la littérature, laissant supposer une faible efficacité de la cavitation dans ces conditions. Néanmoins, les études rapportées montrent que les effets sonochimiques ont lieu au moment de l'effondrement de la bulle de cavitation, à la fois à l'intérieur de la bulle, mais aussi à l'interface bulle/liquide, et dans la phase liquide. Pour qu'un composé chimique puisse bénéficier des conditions extrêmes générées à l'intérieur de la bulle au moment de son effondrement, il lui faut pénétrer la bulle et donc être volatil. La quantité de bulles de cavitation produites sous ultrasons avec l'équipement de laboratoire conventionnel est de l'ordre de 10⁷ à 10¹⁰ bulles par litre, mais ce volume réactionnel est faible au regard de la

quantité d'énergie consommée pour produire cet effet, expliquant les faibles rendements en production radicalaire pour ce type de réaction.

Plusieurs types de réactions, en milieux homogène ou hétérogène sous ultrasons, présentent des temps de réactions réduits, des rendements et des sélectivités parfois améliorés : les synthèses d'hétérocycles, les réactions d'alkylation, les réactions de couplage, les réactions d'oxydation, les réactions de condensation, les réactions de substitution et bien d'autres réactions. Les travaux les plus importants et les plus récents ont été sélectionnés dans le livre rédigé par J.-P. Bazureau et M. Draye en 2011.⁹⁷

II.5. Optimisation de procédés ultrasonores

La complexité du problème multiparamétrique de l'utilisation de méthodes sonochimiques augmente avec le volume de l'expérience réalisée et, même s'il peut être raisonnablement géré à l'échelle du laboratoire, il devient considérablement difficile à optimiser à plus grande échelle. Comme il l'a été relevé plusieurs fois dans ce chapitre, les paramètres les plus importants ne sont pas indépendants les uns des autres et une procédure complexe et rigoureuse doit être suivie. T. J. Mason et E. Cordemans de Meulenaer ont donné dix recommandations/étapes à respecter pour optimiser les réactions sonochimiques.⁹⁸ Ces règles générales sont rappelées ci-dessous :

- (01)** Le phénomène de cavitation peut être facilité et initié par l'addition de matières solides ou de bulles de gaz.
- (02)** Essayer le bullage de différents gaz ou mélanges de gaz.
- (03)** Tester différents solvants pour faire varier les gammes de températures et d'énergies de cavitation.
- (04)** Optimiser la puissance requise pour la réaction.
- (05)** Dans des systèmes solide/liquide, ne pas ajouter tous les réactifs dès le début de l'expérience.
- (06)** Homogénéiser, si possible, les systèmes biphasiques le plus possible.
- (07)** Essayer différentes géométries de réacteur en termes de diamètres et volumes.
- (08)** Il peut être préférable (mais ce n'est pas général) d'éviter les conditions d'ondes stationnaires en effectuant des réactions sonochimiques à de grandes puissances avec agitation mécanique.

- (09)** Quand cela est possible, essayer de passer d'un système « batch » à un système continu.
- (10)** Choisir des conditions permettant la comparaison avec différentes réactions sonochimiques.

Le respect de la plupart de ces précautions permet d'optimiser la transmission d'énergie de la zone d'émission à la réaction. Certains utilisateurs d'ultrasons ont longtemps imaginé qu'il suffisait tout simplement de démarrer un générateur relié par une sonde à un réacteur, pour obtenir des effets sonochimiques. Dans de nombreux cas, cela se traduisait par des échecs et menait à la conclusion que la sonochimie ne fonctionnait pas. Le développement actuel de la sonochimie nécessite une approche beaucoup plus rigoureuse afin de mettre en évidence les effets apportés par les ultrasons à la réaction organique.

II.6. Conclusion

Les ultrasons ont trouvé un grand nombre d'applications très diverses de la communication avec les animaux (sifflet à ultrasons par exemple) jusqu'à la synthèse de molécules organiques. Dans ce dernier domaine, bien que la sonochimie puisse apporter des solutions simples et efficaces à certains problèmes rencontrés, elle reste un phénomène très complexe à expliquer d'un point de vue théorique. Néanmoins, il est maintenant possible de rationaliser les effets des ultrasons en chimie organique. En effet, certaines cinétiques de réaction sont augmentées sans que la nature des produits en soit modifiée. D'autres réactions par contre présentent des phénomènes d'inversion, suggérant une intervention plus spécifique du phénomène de cavitation. L'existence possible de processus de transferts d'électrons est parfois même envisagée.

La sonochimie a longtemps souffert de problèmes de reproductibilité, en particulier avec les bacs à ultrasons, qui ont été résolus avec l'apparition des sondes ultrasonores et des systèmes standardisés. Efficace en tant que telle, la sonochimie l'est également en association avec d'autres techniques. En électrochimie par exemple, elle permet à la fois un nettoyage et un dégazage efficaces de la surface de l'électrode tout en améliorant le transport de masse des réactifs. L'utilisation combinée des ultrasons et des micro-ondes constitue également une innovation très prometteuse en chimie organique⁹⁹ et, en particulier, en catalyse hétérogène. Dans ce dernier cas, les effets additionnels de la

cavitation sur la taille des particules du catalyseur et ceux de la polarisation micro-onde sur leur chauffage volumétrique et sélectif sont escomptés.

Par ailleurs, les parallèles entre les objectifs de la « chimie pour le développement durable » et la sonochimie sont très frappants. Certains des principes utilisés pour décrire la chimie verte sont d'ailleurs remarquablement identiques à ceux utilisés pour décrire la sonochimie. Néanmoins, le challenge de la mise à l'échelle industrielle est un enjeu majeur pour cette technologie dite « non conventionnelle » et dans cet objectif, des réacteurs commerciaux de laboratoire pourraient être rapidement mis à l'échelle.¹⁰⁰

Bibliographie - CHAPITRE 3

Liquides ioniques : solvants prometteurs pour la chimie organique

- III.1. Définition des liquides ioniques
- III.2. Histoire des liquides ioniques
- III.3. Synthèse des liquides ioniques
 - II.3.1. Réaction de quaternarisation de l'hétéroatome
 - II.3.2. Réaction d'échange d'anions
 - II.3.2.1. Liquides ioniques acides de Lewis
 - II.3.2.2. Réaction de métathèse anionique
 - II.3.3. Purification des liquides ioniques
 - II.3.4. Méthodes d'activation non-conventionnelle et synthèses de liquides ioniques
- III.4. Propriétés physico-chimiques
 - III.4.1. Point de fusion et propriétés thermiques
 - III.4.1.1. Point de fusion
 - III.4.1.2. Température de décomposition
 - III.4.1.3. Capacité calorifique
 - III.4.2. Propriétés électrochimiques
 - III.4.2.1. Fenêtre électrochimique
 - III.4.2.2. Conductivité ionique et coefficient de diffusion
 - III.4.3. Viscosité et densité
 - III.4.3.1. Viscosité
 - III.4.3.2. Densité
 - III.4.4. Miscibilité, solvation et solubilité
 - III.4.4.1. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques
 - III.4.4.2. Solubilité des sels métalliques
 - III.4.4.3. Solubilité des gaz
 - III.4.5. Sécurité et environnement
 - III.4.5.1. Des solvants moins dangereux
 - III.4.5.2. Toxicité
 - III.4.5.3. Dégradation des liquides ioniques
- III.5. Utilisation des liquides ioniques pour la catalyse
- III.6. Vers une utilisation à grande échelle des liquides ioniques
- III.7. Conclusion

Pour commencer...

Les solvants organiques, très efficaces pour les réactions chimiques, sont aussi pour un grand nombre d'entre eux, inflammables, volatils et pour certains toxiques. De ce fait, l'industrie chimique est souvent citée pour sa participation à la pollution environnementale. C'est la raison pour laquelle de nouveaux solvants, possédant des propriétés attrayantes (dissolution de nombreux composés, stabilités thermique et chimique, bonne conductivité électrique, viscosité raisonnable, faible tension de vapeur, haute conductivité thermique), sans les inconvénients des solvants organiques classiques, ont été envisagés.

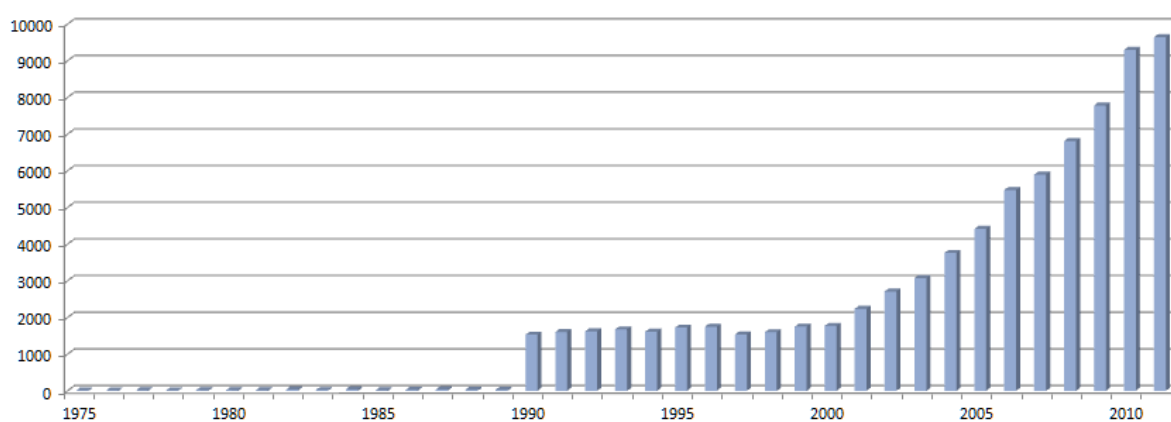


Figure 12 : Publications classées par années sur la thématique « liquides ioniques »

Identifiées sur SciFinder® 101

Dans ce contexte, les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante, montrent un intérêt particulier en chimie organique. Comme l'indique la **Figure 12**, le nombre d'études concernant les liquides ioniques a clairement commencé à augmenter dans les années 1980 et s'est notablement accru depuis les années 2000. Ce chapitre explique les enjeux de l'utilisation des liquides ioniques comme milieu réactionnel en chimie organique. En effet, l'une des propriétés notables des liquides ioniques concerne leur faible tension de vapeur, permettant une récupération aisée des produits de réaction par distillation, sans dégradation ni perte du solvant. L'utilisation des liquides ioniques devraient contribuer à la diminution des pollutions atmosphériques et au possible recyclage de solvants, expliquant leur appartenance à la catégorie dite de la « chimie verte ».

III.1. Définition des liquides ioniques

Les Liquides Ioniques (LI), ou « Ionic Liquids » en anglais (ILs), sont des molécules chimiques, composées uniquement d'espèces ioniques possédant une faible température de fusion, généralement inférieure à 100°C, arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau.¹⁰² Ils résultent généralement de l'association d'un cation organique volumineux et d'un anion, organique ou non. La grande majorité des liquides ioniques est liquide à température ambiante : on parle d'ailleurs de **liquides ioniques à température ambiante** (RTILs pour « Room Temperature Ionic Liquids »). Les cations utilisés sont essentiellement les ammoniums, les sulfoniums et les phosphoniums mais depuis le développement des LI dans les années 1980, les études ont été essentiellement focalisées sur les LI à base de cations imidazolium et pyridinium, restant les plus couramment utilisés jusqu'à présent. Associés à des anions chlorures d'aluminates ou des halogénures, ils sont appelés **liquides ioniques de première génération**.¹⁰³ Les problèmes liés à la stabilité des liquides ioniques de première génération en présence d'air et d'eau limitent leurs applications. Par simple métathèse d'anions, il est possible d'accéder aux **liquides ioniques de seconde génération** (années 1990), avec des anions plus élaborés tels que le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), le thiocyanate (SCN^-), le dicyanamidure ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le triflate (OTf^-), le bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure (NTf_2^-), etc (Figure 13).

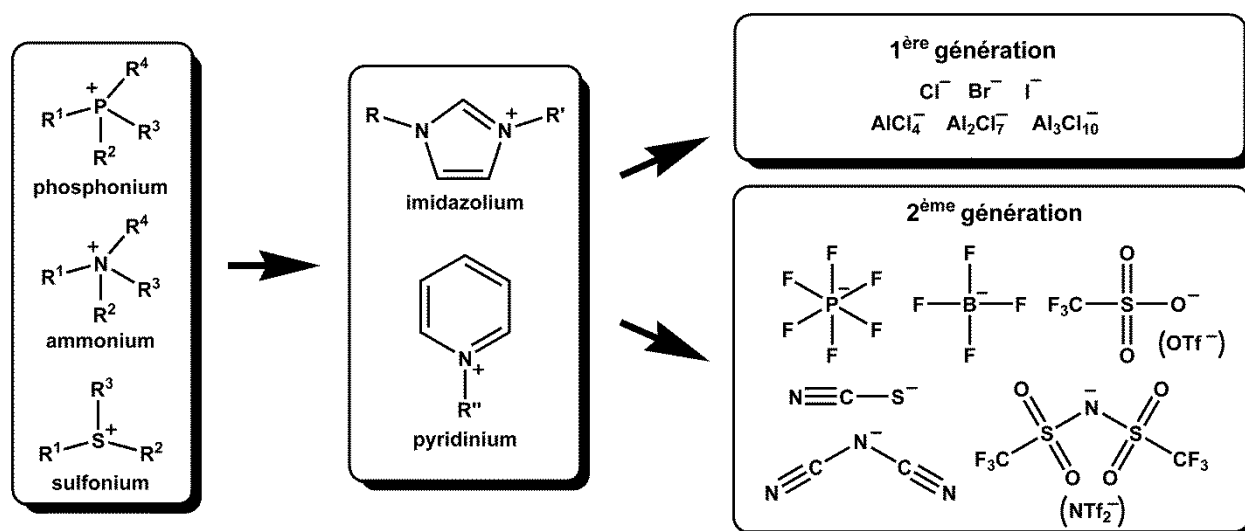


Figure 13 : Association d'un cation et d'un anion formant les LI de 1^{ère} ou 2^{ème} génération

(Les substituants indiqués par R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R , R' , R'' représentent des groupements alkyles)

Comme il sera développé dans la partie III.4., les propriétés des LI sont modulables selon la nature du cation et de l'anion. Ainsi, depuis les années 2000, toute une gamme de LI a été synthétisée et de nouvelles applications pour ces composés ont été proposées. Les liquides ioniques dits de « **troisième génération** » sont également appelés liquides ioniques à tâches spécifiques (**TSILs** pour « **T**ask **S**pecific **I**onic **L**iquids »). Ainsi, des cations fonctionnalisés par des groupements amines,¹⁰⁴ alcools ou éthers,¹⁰⁵ acides carboxyliques ou esters,¹⁰⁶ thiols,¹⁰⁷ alcynes,¹⁰⁸ nitriles,¹⁰⁹ etc, ont récemment été développés. Des cations chiraux ont également été synthétisés pour la catalyse asymétrique (**Figure 14A**).¹¹⁰ De la même façon, des anions spécifiques ont été utilisés pour en modifier les propriétés : anions chiraux,¹¹¹ bases de Lewis,¹¹² sels métalliques (**Figure 14B**),¹¹³ etc. Les chaînes alkyles du cation ont également été fonctionnalisées pour diverses applications, telle que la dépollution des effluents liquides, par complexation (**Figure 14C**).¹¹⁴

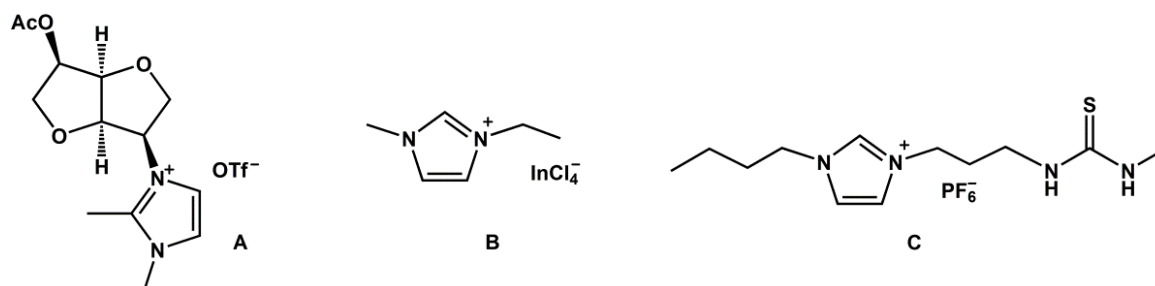


Figure 14 : Exemples de liquides ioniques de 3^{ème} génération

Depuis vingt-cinq ans, les LI sont devenus des solvants incontournables dans de nombreux domaines de la chimie. La **Figure 15** présente quelques exemples de leurs applications.

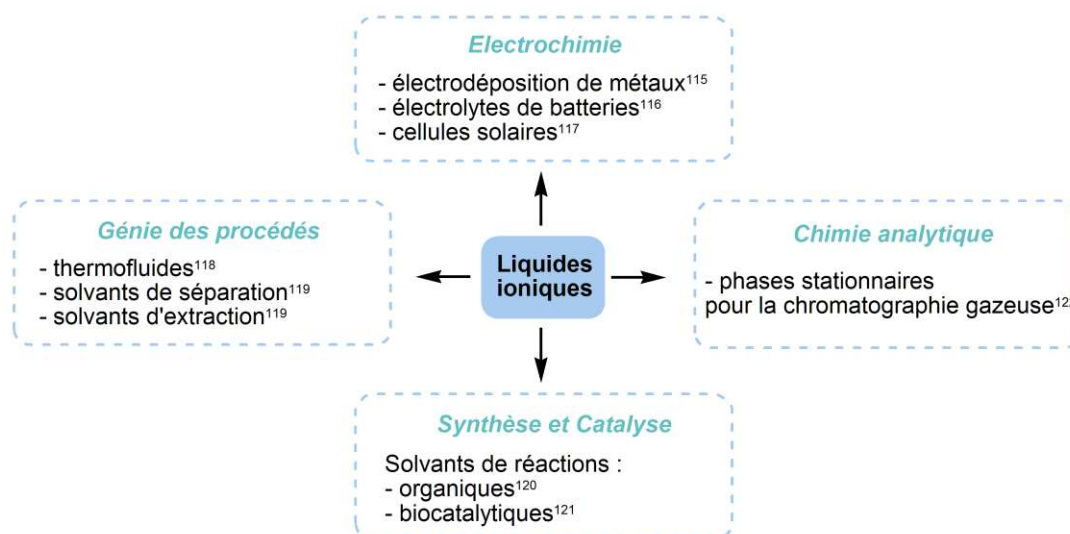


Figure 15 : Exemples d'applications des liquides ioniques dans différents domaines de la chimie

Les liquides ioniques constituent tout particulièrement une alternative aux solvants organiques volatils classiques. Grâce à leur faible tension de vapeur, leur utilisation permet une récupération aisée des produits finaux par distillation ou par extraction, ainsi qu'une augmentation du taux de recyclage du solvant. Ces paramètres font ainsi participer pleinement les LI au développement de la chimie verte. Ils permettent également une amélioration de la sécurité puisqu'ils sont, pour la plupart, quasiment ininflammables, non-explosifs et non-volatils, selon la paire d'ions sélectionnée.

III.2. Histoire des liquides ioniques

Pour mieux comprendre l'évolution de ces liquides ioniques, il est intéressant d'en présenter l'historique. La description du premier liquide ionique date du XIX^{ème} siècle. En effet, par réaction du chlorométhane sur le benzène catalysée par le chlorure d'aluminium AlCl_3 , une phase huileuse rouge (« red oil ») a été obtenue. Lorsque l'utilisation de la RMN s'est répandue au delà de la communauté des chimistes, J. L. Alwood a identifié la structure de ce composé comme un sel dont le cation se trouvait être l'intermédiaire longtemps présumé stable dans la réaction de Friedel-Crafts et appelé « complexe sigma ». La structure proposée pour cette huile rouge est un sel d'heptachlorodialuminate, présenté **Figure 16**.¹²³

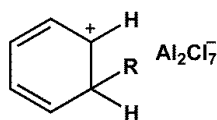


Figure 16 : Premier liquide ionique recensé

Puis, en 1914, P. Walden synthétise le nitrate d'éthylammonium ($\text{EtNH}_3^+\text{NO}_3^-$) par réaction de l'éthylamine avec l'acide nitrique concentré.¹²⁴ Composé d'une paire cation/anion et possédant une température de fusion de seulement 12°C, le nitrate d'éthylammonium est considéré aujourd'hui comme le premier liquide ionique connu dans la littérature. Il faudra attendre près de cinq décennies avant de rencontrer la publication d'autres exemples de liquides ioniques. En effet, dans les années 1960, Y. T. Yoke met en évidence l'obtention d'un liquide à température ambiante par mélange de chlorure de cuivre (CuCl) et de chlorure de triéthylammonium ($\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$), tous les deux solides, selon la **Réaction 5** :¹²⁵



A cette époque, l'US Air Force s'intéresse de près à ces nouveaux sels liquides à température ambiante et à leurs propriétés électrochimiques attractives. En effet, l'armée américaine veut améliorer les caractéristiques de ses batteries thermiques reposant sur des électrolytes à base de sels fondus haute température tels que LiCl-KCl. Ces derniers posent en effet des problèmes matériels liés aux hautes températures nécessaires pour les maintenir liquides (375°C–550°C).¹²³ L. A. King développe alors des systèmes alcalins de chloroaluminates (exemple : NaCl–AlCl₃) dont de nombreuses propriétés physicochimiques ont été déterminées (équilibre de phase, densité, viscosité, conductivité électrique, électrochimie, pression de vapeur, etc). En 1968, l'US Air Force assemble des cellules avec des électrodes d'aluminium et de chlore et différents électrolytes comme notamment un mélange bromure d'éthylpyridinium/AlCl₃ (1:2) : l'utilisation de liquides ioniques, tels qu'on les connaît aujourd'hui, débute à cette époque, en tant qu'électrolyte pour les batteries. En 1979, C. L. Hussey et coll. synthétisent de nouveaux cations pour la synthèse de liquides ioniques à anion chlorure. La plupart d'entre eux sont hétérocycliques et possèdent un azote quaternaire (Figure 17).¹²⁶ Les cations dialkylimidazoliums semblent alors d'excellents candidats pour la synthèse de nouveaux liquides ioniques, possédant une large fenêtre électrochimique et un potentiel de réduction de 0,9 V plus négatif que celui des LI à base de cations alkylpyridiniums.

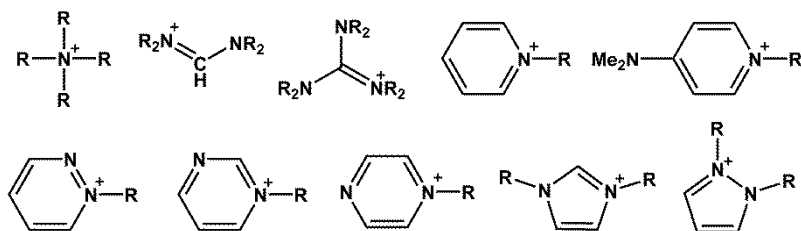


Figure 17 : Nouveaux cations considérés par Hussey pour la synthèse de LI

(Les substituants indiqués par R représentent des groupements alkyles)

Cependant, ces liquides ioniques dit « de première génération » sont sensibles à l'air et à l'eau pour la plupart et nécessitent l'utilisation d'une boîte à gants et d'une atmosphère sèche et inerte. En 1990, M. J. Zawortko et coll. préparent de nouveaux sels de tétrafluoroborate, d'hexafluorophosphate, de nitrate, de sulfate et d'acétate par réactions de métathèse de l'halogénure de dialkylimidazolium avec le sel d'argent approprié. Ces nouveaux liquides ioniques « de seconde génération », stables vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante deviennent alors de très bons candidats en tant qu'électrolytes de

batteries mais également en tant que solvants pour différentes nouvelles applications.¹²⁷ C'est le début de l'utilisation des liquides ioniques en chimie organique.

III.3. Synthèse des liquides ioniques

La synthèse des liquides ioniques s'effectue généralement en deux étapes (**Figure 18**) :

- ⇒ une **réaction de quaternarisation** de l'hétéroatome avec formation de la paire d'ions
- ⇒ un **échange d'anions**

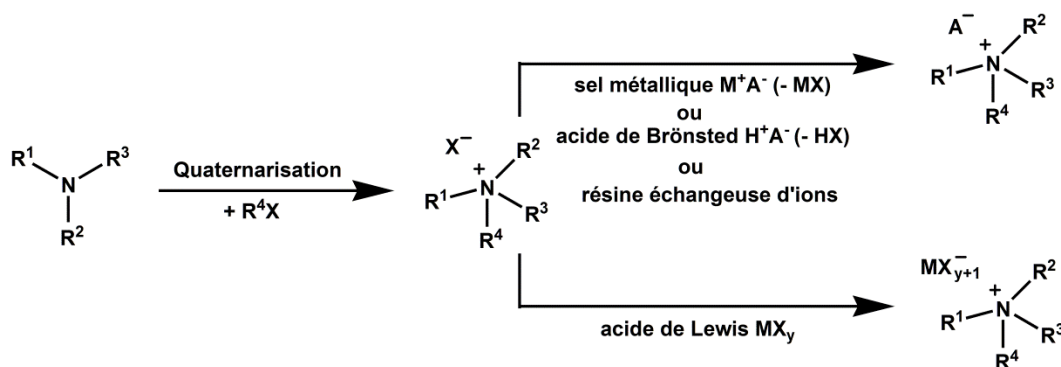


Figure 18 : Voies typiques de la synthèse de liquides ioniques

(Les substituants indiqués par R^1 , R^2 , R^3 , R^4 représentent des groupements alkyles ; X, un halogène ; M, un métal et A^- un anion)

Compte-tenu de la grande diversité des combinaisons anion/cation possibles, plusieurs protocoles sont envisageables. L'exemple de la synthèse de liquides ioniques usuels incorporant un cation hétérocyclique organique azoté, associé à un anion simple sera présenté dans cette partie.

III.3.1. Réaction de quaternarisation de l'hétéroatome

La première étape est la réaction de Menshutkin,¹²⁸ qui est la quaternarisation d'un hétéroatome (ici l'azote) par **substitution nucléophile de type 2 (S_N2)** sur un halogénure d'alcane. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substitutions nucléophiles : chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane. Cette première étape permet d'accéder aux liquides ioniques de première génération.

Les techniques générales de synthèse sont analogues à partir d'amines,¹²⁹ de phosphines¹³⁰ ou encore de sulfonyles¹³¹ (cycliques ou non, aromatiques ou non). Le temps et la température de réaction dépendent principalement de l'halogénure d'alcane utilisé. La réactivité des halogénures d'alcanes dépend de l'halogène, de la longueur de la chaîne alkyle (généralement la réactivité décroît avec la longueur de la chaîne carbonée) et de l'encombrement stérique de l'hétéroatome à substituer. Par exemple, il faudra

obligatoirement chauffer le mélange réactionnel à 70°C pour faire réagir le 1-méthylpyrrolidinium avec le chlorobutane pendant plusieurs jours pour obtenir le liquide ionique souhaité, alors qu'il ne suffira que de 24 h d'agitation à moins de 40°C à partir du bromobutane (Figure 19).

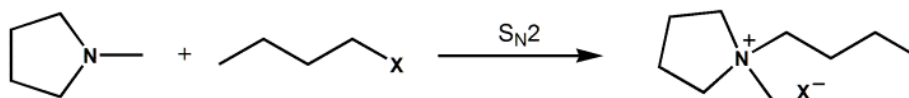


Figure 19 : Quaternarisation de la méthylpyrrolidine par un halogénure de butyle
(Le substituant X correspond à un halogène)

Dans le cas des bromoalcanes, la réaction est exothermique et nécessite une grande prudence lors de la synthèse de grandes quantités.¹²⁹ De plus, l'excès de chaleur généré peut entraîner une coloration du produit final par dégradation des réactifs n'ayant pas réagi. La réaction avec l'iodobutane peut être réalisée à température ambiante, mais à l'abri de la lumière car les sels iodés formés y sont généralement sensibles.

Dans de nombreux cas, aucun solvant n'est nécessaire pour effectuer cette réaction de quaternarisation excepté pour faciliter la séparation du faible excès d'un des réactifs de départ ou encore dans le cas de longues chaînes alkyles. Les solvants peu polaires et aprotiques sont alors utilisés pour favoriser la réaction de S_N2 : acétonitrile, dichlorométhane, acétone, acétate d'éthyle, etc.

Les seules impuretés généralement détectées en fin de réaction sont les réactifs n'ayant pas réagi. Plusieurs méthodes de traitement du produit brut sont alors envisageables :

- ⇒ la recristallisation ou le lavage en jouant sur la solubilité du liquide ionique obtenu
- ⇒ l'utilisation de charbon actif pour adsorber les impuretés colorées
- ⇒ l'évaporation sous vide du réactif en excès.

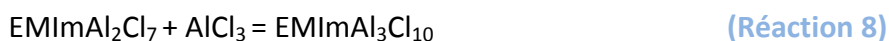
III.3.2. Réaction d'échange d'anions

L'accès aux liquides ioniques de deuxième génération est possible selon deux voies distinctes : le traitement direct de sels d'halogénure avec des acides de Lewis ou la métathèse anionique.

III.3.2.1. Liquides ioniques acides de Lewis

De façon générale, le traitement d'un liquide ionique Q^+X^- (sel d'halogénure quaternaire) avec un acide de Lewis du type MX_n conduit à la formation de plus d'une espèce anionique, selon la proportion relative de Q^+X^- et MX_n . Les équations (Réactions 6, 7 et 8) illustrent la

série d'équilibre entre les espèces de la réaction de l'EMImCl (chlorure d'1-éthyl-3-méthylimidazolium) avec AlCl_3 :



Seul l'équilibre de la **Réaction 6** est considéré quand l'EMImCl est en excès molaire par rapport à AlCl_3 : le liquide ionique EMImAlCl₄ est basique. Par contre, lorsqu' AlCl_3 est en excès par rapport à EMImCl, les équilibres des **Réactions 7** et **8** prédominent : le liquide ionique est alors acide.¹³² La méthode la plus courante consiste à mélanger l'acide de Lewis, le sel d'halogénure et le liquide ionique de première génération. Cette réaction est généralement exothermique et les réactifs doivent être ajoutés lentement pour éviter un excès de chaleur localisé qui pourrait décomposer et colorer le liquide ionique. De plus, à cause de la sensibilité à l'eau des composés de départ, la réaction se fait généralement dans une boîte à gants ou en présence d'un solvant non-réactif sec (typiquement un alcane) afin d'éviter toute hydrolyse.

III.3.2.2. Réaction de métathèse anionique

Les liquides ioniques de deuxième génération peuvent être préparés par métathèse d'un sel d'halogénure avec un métal ou un sel d'ammonium ou l'acide conjugué de l'anion souhaité (**Figure 20**).

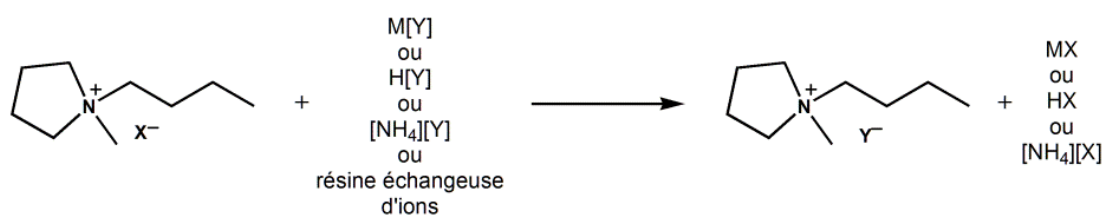


Figure 20 : Différentes voies pour la métathèse anionique du BMPyrroX

(Les substituants indiqués par X représentent un halogène ; M, un métal et Y⁻ un anion)

Pour les liquides ioniques hydrophobes, la métathèse peut se faire dans l'eau car le produit final se sépare de la phase aqueuse au cours de la réaction. Le liquide ionique peut ensuite être extrait avec le dichlorométhane afin d'augmenter le rendement global de la réaction.¹²⁷ Pour les liquides ioniques hydrophiles, la métathèse est généralement réalisée dans un solvant organique non miscible à l'eau. Après décantation et séparation, la solution

est lavée à l'eau afin d'éliminer les sels d'halogénures restants. Plus le liquide ionique obtenu est soluble dans l'eau, moins le procédé de purification est efficace.

Dans la littérature, de nombreux protocoles de préparation de liquides ioniques sont décrits et les détails des synthèses varient selon les liquides ioniques, selon les groupes de recherche et selon les dates de publication. Cependant, les protocoles expérimentaux ne sont pas toujours rigoureusement rapportés.

L'étape de métathèse ainsi que les lavages et séparations ne peuvent pas toujours être effectués, en particulier pour les liquides ioniques dont les anions sont très basiques. D'autres procédés existent alors. Lorsque le sel hydroxyde est disponible, comme pour le cas de $[(C_4H_9)_4P]OH$, le liquide ionique peut être préparé par neutralisation directe d'un acide. Une autre solution proposée réside dans l'emploi d'une résine échangeuse d'ions.¹³³

III.3.3. Purification des liquides ioniques

Chacune des étapes de synthèse des liquides ioniques est suivie d'étapes de purification (séparation, filtration, lavages, séchage...). En effet, les liquides ioniques sont souvent légèrement colorés à cause de la formation d'impuretés dont l'origine n'a pas encore été clairement démontrée. Elles sont typiquement éliminées par adsorption sur du charbon activé, de l'alumine (neutre ou acide) ou de la silice.^{134,135} Cependant, cette méthode de purification ne semble pas totalement satisfaisante car D. R. MacFarlane et coll. ont récemment mis en évidence une faible quantité de matériaux adsorbants dans le liquide ionique après traitement.¹³⁶ La pureté des réactifs de départ est également très importante pour obtenir les liquides ioniques les plus purs possibles.

Les liquides ioniques sont généralement caractérisés par RMN 1H et RMN ^{13}C , par spectroscopie infrarouge, par spectrophotométrie UV-visible, par spectrométrie de masse et encore par voltampérométrie. Les halogénures sont connus pour se coordonner aux métaux de transition des catalyseurs et peuvent influencer, souvent négativement, sur les résultats de catalyse en milieu liquide ionique. La pureté des liquides ioniques utilisés par les chimistes a cependant été négligée lors de leurs premières utilisations en synthèse, spécialement en ce qui concerne les contaminations au niveau de traces. Il est clair que les résultats obtenus en catalyse dans les liquides ioniques ne peuvent pas être comparés si la pureté du milieu n'est pas rapportée.

III.3.4. Méthodes non-conventionnelles d'activation et synthèses de liquides ioniques

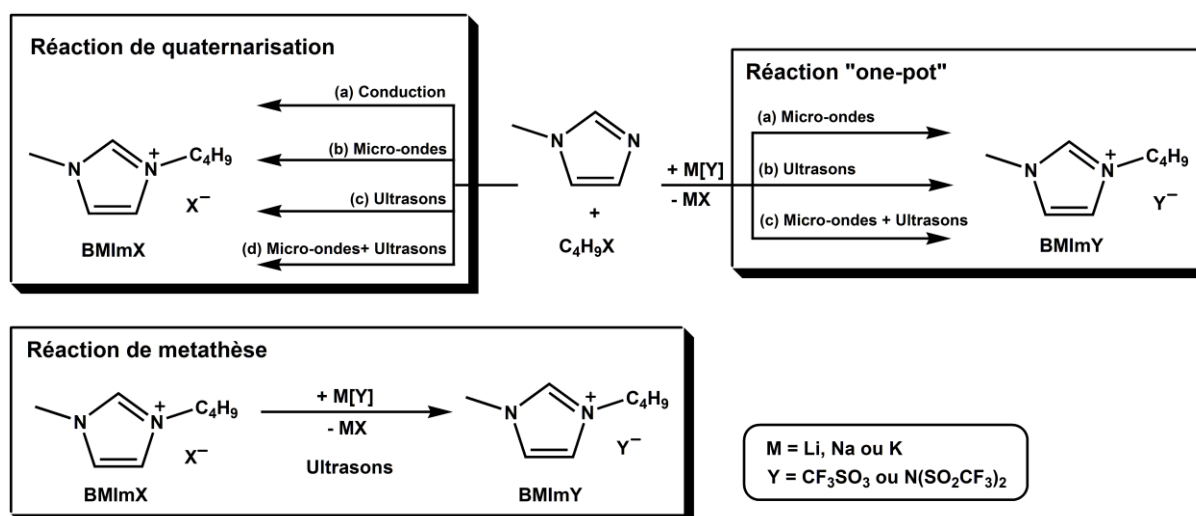


Figure 21 : Différentes voies de synthèses pour la préparation de liquides ioniques (d'après M. Deetlefs et K. R. Seddon)¹³⁷

En plus des voies traditionnelles de synthèse des liquides ioniques décrites précédemment, d'autres méthodes ont été élaborées pour rendre plus éco-compatible la préparation de ces composés. La Figure 21 montre les différentes techniques non-conventionnelles d'activation utilisées pour la synthèse de liquides ioniques. En effet, M. Deetlefs et K. R. Seddon ont récemment évalué le caractère vert de ces différentes préparations au laboratoire à travers des analyses **SWOT** (pour « **S**trenghths, **W**eaknesses, **O**pportunities and **T**hreats analysis ») des différents protocoles recueillis dans la littérature.¹³⁷ Cette étude met l'accent sur le fait que le faible impact environnemental des liquides ioniques doit être considéré au niveau de leurs applications mais également au niveau de leur synthèse et de leur purification. Les micro-ondes,¹³⁸ les ultrasons¹³⁹ et la combinaison des deux techniques¹⁴⁰ permet dans certains cas d'obtenir de meilleurs rendements en des temps records. Les synthèses « one-pot » permettent de réduire les volumes de solvant et le nombre d'étapes réactionnelles en réalisant simultanément la quaternarisation de l'atome d'azote et la métathèse anionique.

III. 4. Propriétés physico-chimiques

Les LI présentent des propriétés physico-chimiques très particulières et très intéressantes vis-à-vis de nombreuses applications. K. R. Seddon les présente comme des « solvants modulables », ¹⁴¹ puisqu'il suffit de changer la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne

alkyle pour en faire varier les propriétés physico-chimiques. Bien entendu, étant donné le nombre important de LI décrits dans la littérature, nous nous contenterons ici de commenter leurs propriétés principales ainsi que les tendances qui en ressortent. Une base de données accessible librement sur Internet répertorie les propriétés de nombreux liquides ioniques.¹⁴²

Il faut également noter que les propriétés physico-chimiques telles que le point de fusion, la viscosité et la densité dépendent directement de la pureté du liquide ionique.¹⁴³ De la même façon, la teneur en eau a également beaucoup d'influence sur les propriétés électrochimiques, et en particulier sur leur fenêtre électrochimique.¹⁴⁴

III.4.1. Point de fusion et propriétés thermiques

II.4.1.1. Point de fusion

Par définition, les LI ont un faible point de fusion, inférieur à la température d'ébullition de l'eau. Comme indiqué précédemment, selon la pureté et la teneur en eau, la température de fusion rapportée peut varier sensiblement d'une publication à une autre. Le point de fusion dépend de la structure et des interactions entre les ions (symétrie des ions, liaison H, interactions de Van der Waals, etc). Le cation organique volumineux engendre peu d'interactions et leur confèrent un point de fusion bas. Si la longueur de la chaîne alkyle augmente, ce phénomène est amplifié et la température de fusion diminue. Cependant, ceci n'est pas une règle générale puisqu'elle est vraie pour les cations imidazoliums alors que pour les composés à base polycyclique la température de fusion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée.¹⁴⁵ De façon générale, les anions volumineux conduisent également à des points de fusion plus bas.

III.4.1.2. Température de décomposition

Sels à l'état liquide, les LI possèdent une faible tension de vapeur et sont donc peu sujets à l'évaporation, même si certaines publications décrivent leur distillation à très faible pression.¹⁴⁶ De ce fait, leur température maximale d'utilisation est donnée par la température de décomposition et non d'ébullition comme c'est généralement le cas pour les autres liquides. A squelette organique identique, c'est essentiellement la nature du contre-anion qui détermine cette décomposition, par pyrolyse. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées dans l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$.¹⁴⁷ Les températures de décomposition

thermique de LI à base imidazolium sont présentées dans le **Tableau 3** ; pour les LI comportant l'anion NTf_2^- , les températures de décomposition sont généralement supérieures à 350°C–400°C. Dans la littérature, une différence est faite entre T_{start} , température de début de décomposition et T_{onset} , souvent utilisée comme valeur de température de décomposition car plus élevée mais qui est en réalité la température initiale extrapolée correspondant à l'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion sur les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG).¹⁴⁸

Liquide ionique	T_{onset} (°C)	T_{start} (°C)
BMIImCl	264	150
BMIImBr	273	215
BMIImBF ₄	361	290
BMIImOTf	392	340
BMIImNTf ₂	422	330

Tableau 3 : Températures (« onset » et « start ») de décomposition thermique de liquides ioniques à cations 1-butyl-3-méthylimidazolium¹⁴⁸

La présence des impuretés peut influencer considérablement sur la reproductibilité de ces mesures en se comportant, par exemple, comme des catalyseurs dans les réactions de décomposition.

III.4.1.3. Capacité calorifique

Composés	Pression (atm)	Température (°C)	c_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
H ₂ O	1	20	4,18
		100	4,23
BMIImBF ₄	1	20	1,627
	99	20	1,628
	592	20	1,630
	1	45	1,677
OMImBF ₄	1	20	1,78
	1	45	1,83
MPPipNTf ₂	1	22	1,44
	1	100	1,56
	1	200	1,72

Tableau 4 : Capacités calorifiques spécifiques de l'eau et de quelques liquides ioniques à différentes pressions et températures d'étude^{148, 149}

Récemment, en vue d'appréhender le comportement thermique des LI, plusieurs études thermochimiques ont été publiées concernant des liquides ioniques de deuxième génération à base de cations imidazolium,^{149,150} pyridinium,¹⁵¹ pyrrolidinium et pipéridinium.¹⁵²

Comme indiqué dans le **Tableau 4**, les capacités calorifiques massiques c_p (Voir **Annexe 6**, page 236) des LI étudiés dans la littérature sont plus faibles que celle de l'eau. Globalement, une augmentation des c_p des liquides ioniques est observée avec l'augmentation de la température et de la longueur de la chaîne alkyle, comme dans le cas des solvants organiques classiques. Cependant, contrairement à ces derniers, ces valeurs augmentent également avec la pression pour la plupart des LI testés. Ces données, combinées aux différentes études de grandeurs thermodynamiques telles que les mesures des quantités de chaleur et d'entropie par exemple, nous permettent de suggérer que les liquides ioniques se comportent comme des solvants organiques à haute pression.¹⁴⁸

III.4.2. Propriétés électrochimiques

III.4.2.1. Fenêtre électrochimique

Pour les applications électrochimiques, la fenêtre de potentiels électrochimiques d'une solution électrolyte est une propriété essentielle, généralement déterminée par voltamétrie cyclique ou voltamétrie à balayage linéaire. Les limites cathodique et anodique des LI sont attribuées respectivement à la décomposition oxydative de l'anion et à la décomposition réductrice du cation. Les impuretés, l'eau et les halogénures qu'ils contiennent peuvent réduire significativement leur grande fenêtre électrochimique bien qu'ils soient particulièrement stables. Par comparaison, l'eau possède une fenêtre électrochimique de 1,23 V alors que celles des LI à base d'imidazolium par exemple sont proches de 4 V. Le cation aliphatique phosphonium $P_{14,6,6,6}^+$ présente une fenêtre électrochimique de 5,0 V en association avec l'anion NTf_2^- et de 5,6 V en association avec l'anion FAP^- , sur électrode de platine (**Figure 22**).¹⁵³ Avec des cations aliphatiques comme les ammoniums ou les pipéridiniums, les fenêtres électrochimiques sont de l'ordre de 5 V. Généralement, les LI avec un anion NTf_2^- ont de larges fenêtres électrochimiques avec une large panoplie d'électrodes.^{154,155}

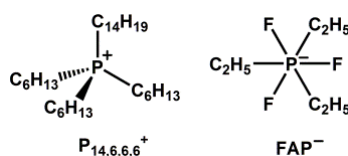


Figure 22 : Formule chimique du liquide ionique $P_{14,6,6,6}FAP$ ¹⁵³

III.4.2.2. Conductivité ionique et coefficient de diffusion

Les LI présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} .¹⁰² P. Bonhôte et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés des liquides ioniques : la viscosité est un paramètre fortement corrélé avec la conductivité, mais la taille et la masse moléculaire des ions ont également un effet important.¹⁵⁶

Dans leurs travaux, D. R. MacFarlane et coll. montrent que plus la viscosité est faible, plus le coefficient de diffusion et la conductivité ionique sont importants.^{157,158} En règle générale, les cations présentent des valeurs de coefficients de diffusion plus grandes que les anions signifiant ainsi que les cations diffusent plus facilement que les anions. Cependant, cette propriété dépend largement de la nature du cation et de l'anion choisis.

III.4.3. Viscosité et densité

III.4.3.1. Viscosité

De façon générale, les LI sont plus visqueux que les solvants organiques utilisés classiquement. A température ambiante, leur plage de viscosité s'étend de 10 mPa.s (soit 10 cP) à 500 mPa.s (soit 500 cP). L. E. Barrosse-Antle et coll. publient des valeurs de viscosité de l'ordre de 1110 cP et 7453 cP pour le BMImI et le HMIImCl respectivement.¹⁵³ Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à température ambiante sont respectivement de 0,890, 16,1 et 934 mPa.s (Voir [Annexe 7](#), page 237).¹⁵⁹ Les liquides ioniques à cations imidazolium voient leur viscosité diminuer dans l'ordre suivant des contre-anions : PF_6^- , BF_4^- puis NTf_2^- , selon la longueur de la chaîne alkyle. La viscosité des LI est directement liée à l'interaction électrostatique. D'ailleurs, les LI composés d'ions volumineux ou avec une charge délocalisée sont généralement moins visqueux. Le degré de dissociation des sels est un autre facteur important. La température de mesure, la contenance en eau et en impuretés, la voie de synthèse du LI, ainsi que la méthode de mesure peuvent avoir un impact plus ou moins important sur la valeur mesurée de la viscosité.¹⁶⁰

III.4.3.2. Densité

Les liquides ioniques étant composés seulement d'ions, la plupart d'entre eux sont plus denses que l'eau, de 1,0 à 1,6 g.cm^{-3} , selon leur structure et l'association cation/anion. La densité diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle sur un cation

imidazolium, comme pour les sels d'ammonium et de sulfonium.¹⁶¹ Généralement, la densité diminue suivant l'ordre : sels de pyridinium > sels d'imidazolium > ammoniums aliphatiques et sels de pipéridinium. La densité des LI est également dépendante de la nature de l'anion. Par exemple, le sel de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIm) devient plus dense suivant l'ordre des espèces anioniques suivant : $\text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^-$ et $\text{CF}_3\text{COO}^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- < (\text{C}_2\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^- < \text{FAP}^-$.^{123,153} Ces tendances restent cependant empiriques et aucune corrélation entre la structure des LI et leurs densités n'existe à ce jour.

III.4.4. Miscibilité, solvation et solubilité des gaz

III.4.4.1. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

Les liquides ioniques sont souvent considérés comme des solvants polaires, mais peuvent être non-coordinants (cela dépend fortement de la nature de l'anion). Les études solvatochromatiques montrent qu'ils présentent une polarité similaire à des alcools à courte chaîne ou à d'autres solvants polaires et aprotiques (DMSO, DMF, etc). Pour cette raison, la polarité d'une grande partie des liquides ioniques se trouve entre celle de l'eau et celle des solvants chlorés, et varie selon la nature des ions.

Par exemple, certains LI tels que OMImCl sont totalement solubles dans l'eau alors que d'autres tels que OMImNTf₂ y sont complètement non miscibles. Cette différence d'affinité aqueuse peut être mise à profit pour le développement de procédés d'extraction. D'autres facteurs sont à prendre en compte tels que la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote. Ainsi OMImOTf est insoluble dans l'eau, contrairement à son homologue possédant une chaîne carbonée plus courte, BMImOTf. La plupart des LI sont insolubles dans les solvants apolaires. Par ailleurs, les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique ϵ est supérieure à 7 tels que le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétonitrile, les alcools, le THF, l'acétone, à l'exception des liquides ioniques halogénés non-miscibles dans l'acétone, etc. Les LI ne sont pas miscibles avec les alcanes, le dioxane et le toluène par exemple. L'acétate d'éthyle ($\epsilon = 6,0$) apparaît comme le solvant « frontière ».¹⁵⁶

Les LI ont la propriété d'être hygroscopiques. L. Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les LI sont à l'état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre $\text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{NTf}_2^- < \text{ClO}_4^- < \text{OTf}^- < \text{NO}_3^-$.¹⁶²

III.4.4.2. Solubilité des sels métalliques

Comme les liquides ioniques possèdent des anions et des cations faiblement coordinants, avec une énergie de solvation trop faible pour casser des interactions électrostatiques, ils peuvent, en théorie, difficilement solubiliser des métaux ou des sels métalliques. R. D. Rogers et coll. ont évalué les rapports de distribution de Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Cl^- dans BMImPF₆, HMImPF₆ et OMImPF₆.¹⁶³ Afin d'augmenter cette solubilité dans les liquides ioniques, d'autres techniques ont été mises en place comme la synthèse de liquides ioniques à tâches spécifiques,¹⁶⁴ l'utilisation d'extractants tels que les éthers couronnes¹⁶⁵ ou des molécules contenant des groupements oxydes de phosphine. Une autre méthode empirique consiste à mélanger le LI et le sel métallique dissous dans un solvant organique ou dans l'eau, puis à évaporer le solvant.

Cependant, selon la nature des ions du liquide ionique, certains sels et complexes métalliques peuvent être immobilisés alors que leur solubilisation dans des solvants organiques classiques est impossible.

III.4.4.3. Solubilité des gaz

L'étude de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques présente plusieurs intérêts :

⇒ Pour leur utilisation comme solvants dans certaines réactions chimiques impliquant des réactifs gazeux (hydrogénation, oxydation, hydroformylation, ...) dont la solubilité est généralement faible. Il est alors nécessaire d'améliorer la surface spécifique et le transfert de masse et/ou travailler à plus haute pression.

⇒ Pour leur utilisation dans la séparation de gaz. Leur faible tension de vapeur en fait des milieux de choix pour l'élimination de contaminants gazeux par évaporation.

⇒ Pour leur utilisation en association avec des fluides supercritiques pour l'extraction de molécules organiques solubilisées dans le liquide ionique.

En étudiant la solubilité de CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , O_2 et N_2 dans HPyNTf₂, et en comparant ces résultats à ceux obtenus dans d'autres liquides ioniques, J. F. Brennecke et coll. ont démontré que les gaz, et en particulier le CO_2 , interagissent fortement avec l'anion de la plupart des liquides ioniques.¹⁶⁶ Le cation et les autres substituants jouent alors un rôle secondaire. De façon générale, l'affinité pour le CO_2 par rapport à N_2 et aux hydrocarbures légers est meilleure avec les LI qu'avec de nombreux solvants conventionnels polaires ou non. La solubilité de l' O_2 tend à être plus élevée dans les LI que dans les solvants organiques

utilisés couramment en électrochimie.¹⁵³ De plus, les solubilités des gaz dans les LI peuvent être modulées pour des applications spécifiques.

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs essaient d'améliorer la solubilité du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques pour des applications chimiques ou pour du stockage.¹⁶⁷

Récemment, Y.-F. Hu et coll. ont regroupé les paramètres influant sur la solubilité des gaz dans les LI afin d'appréhender le comportement de ces composés selon leurs structures et leurs puretés.¹⁶⁸

III.4.5. Sécurité et environnement

III.4.5.1. Des solvants moins dangereux

Les liquides ioniques présentent des avantages au niveau de leur utilisation et leur stockage. En effet, la plupart des liquides ioniques sont ininflammables et non-explosifs dans les conditions ambiantes.¹⁶⁹ De plus, leur tension de vapeur étant très faible, le risque d'exposition est moins important que pour les solvants organiques volatils et par conséquent, aucune dégradation atmosphérique par photochimie n'est possible. Cet argument est souvent repris pour évoquer la possible utilisation des LI comme alternative verte aux solvants volatils traditionnels.

III.4.5.2. Toxicité

Comme il a été cité précédemment, l'utilisation des liquides ioniques en chimie permet de réduire la pollution atmosphérique. Il est néanmoins possible d'en libérer dans l'environnement, soit par fuite accidentelle, soit dans les effluents avec lesquels ils ont été en contact, pouvant causer la pollution de l'eau ou des sols et contaminer le milieu aquatique. Depuis plusieurs années, de nombreux groupes de recherche se penchent sur l'étude de la toxicité de ces nouveaux solvants sur des bactéries (*Vibrio Fischeri* par exemple), des daphnies, des algues vertes, des poissons (*Danio rerio*), des amphibiens (*Rana nigromaculata*), etc.^{170,171,172,173} Cette écotoxicité des liquides ioniques est globalement élevée par rapport aux solvants organiques classiques mais leur structure (cation/anion/chaîne carbonée) semble influencer leur toxicité intrinsèque.

Des travaux ont été effectués *in vitro* sur la cytotoxicité de LI à base de cations imidazoliums vis-à-vis de cellules de tumeurs humaines de la lignée HeLa.¹⁷⁴ Les résultats montrent que dans le cas du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, la toxicité dépend

fortement de l'anion associé. Ainsi, les valeurs d'EC₅₀ sont plus faibles lorsque l'anion tétrafluoroborate est utilisé. Aucune dépendance directe n'est observée entre la diminution de l'EC₅₀ et l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle du méthyle au *n*-hexyle. Par contre, la toxicité du liquide ionique à chaîne *n*-décyle est d'un ordre de magnitude moins toxique que son homologue à chaîne *n*-hexyle.

Globalement, les liquides ioniques à cation imidazolium sont plus toxiques que les solvants organiques de type dichlorométhane, toluène ou xylène. Il faut cependant noter que ces études sur l'écotoxicité des LI ne donnent pas encore d'informations sur l'impact sur la santé humaine à ce stade des recherches.

III.4.5.3. Dégradation des liquides ioniques

Depuis les années 2000, les chimistes s'intéressent particulièrement à la stabilité des liquides ioniques pour différentes applications : dans le nucléaire par exemple, ils étudient leur stabilité vis-à-vis des rayonnements et en chimie environnementale, ils s'intéressent à la biodégradation et aux procédés avancés d'oxydation appliqués aux liquides ioniques.¹⁷⁵ L'étude de la stabilité thermique et électrochimique reste également un sujet important pour diverses applications.¹⁷⁶ De plus, l'étude des produits de dégradation permet de mieux appréhender le comportement des LI dans les réactions chimiques. Une revue détaillée de 2011 reprend toutes les études concernant la stabilité des liquides ioniques en fonction des applications auxquelles ils sont destinés. Ce paragraphe se limitera donc aux identifications de produits de dégradation des liquides ioniques.¹⁷⁷

En 2006, P. Moisy et coll. ont étudié l'influence des rayonnements gamma sur les liquides ioniques hydrophobes BMImPF₆ et BMImNTf₂.¹⁷⁸ Ils constatent un changement de couleur, en fonction du temps et de la dose d'irradiation, mesurée par l'absorbance en spectroscopie UV-Visible. Les densités, les tensions de surfaces et les indices de réfraction ne sont pas modifiés après irradiation. De même, les analyses en spectrométrie de masse d'ionisation (électrospray) et les analyses RMN révèlent la présence de produits de radiolyse non-volatils à des concentrations inférieures à 1% molaire pour une dose d'irradiation supérieure à 1200 kGy. Cependant, la viscosité des liquides ioniques augmente légèrement après radiolyse, et la conductivité ionique diminue logiquement. Comme indiqué dans la **Figure 23**, plusieurs produits de dégradation ont été identifiés ; la radiolyse du cation imidazolium

conduit aux radicaux $C_4H_8^\bullet$ et H^\bullet et celle de l'anion NTf_2^- aux radicaux CF_3^\bullet . La recombinaison de ces produits primaires de radiolyse permet la formation de différentes espèces acides.

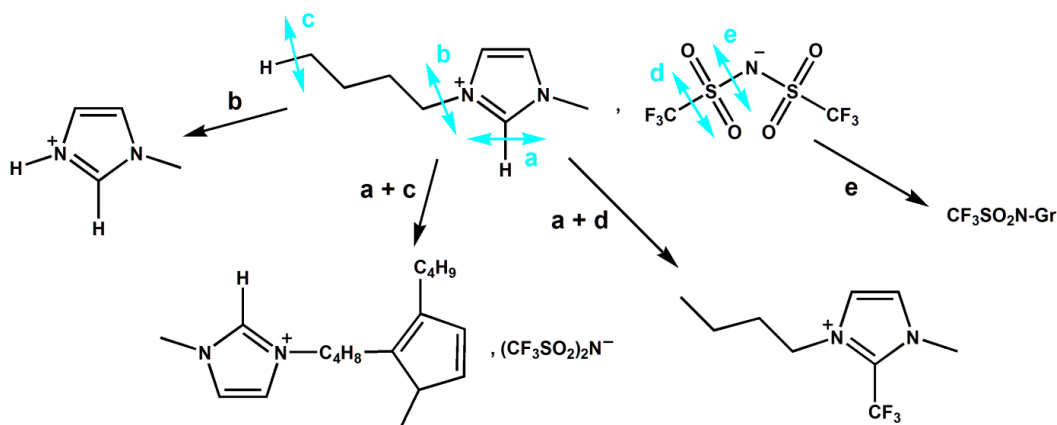


Figure 23 : Proposition de schéma simplifié de la dégradation de BMImNTf₂ par radiolyse¹⁷⁸

Le **Tableau 5** reprend les différents fragments les plus abondants identifiés dans la littérature pour la radiolyse des anions de liquides ioniques les plus courants.

Anions étudiés	Sous-produits primaires	Sous-produits secondaires
Cl ⁻	Cl [•] , Cl ₂ ^{•-}	Cl ⁻
NO ₃ ⁻	[•] NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ , O ₂
BF ₄ ⁻	F [•]	RF
PF ₆ ⁻	F [•]	RF
NTf ₂ ⁻	F [•] , CF ₃ [•] , NSO ₂ ^{•-} , NSO ₂ CF ₃ ^{•-} , N(CF ₃ SO ₂)SO ₂ ^{•-}	RF, RCF ₃ , NHRSO ₂ H, NHRSO ₂ CF ₃

R = résidus de trialkylammonium ou de dialkylimidazolium

Tableau 5 : Produits de radiolyse d'anions de liquides ioniques¹⁷⁷

La biodégradation des liquides ioniques a également été étudiée pour des séries de cations et d'anions.^{179,180,181} Certains liquides ioniques sont fortement biodégradables mais encore une fois, selon la nature du cation, de l'anion et de la chaîne alkyle, un liquide ionique l'est plus ou moins.

Lorsque les LI seront utilisés à plus grande échelle et il sera possible de les retrouver dans les stations de traitement des eaux usées. En raison de leur grande stabilité chimique, ces composés pourraient devenir des polluants persistants, traversant ainsi les systèmes classiques de retraitement des eaux usées vers les eaux naturelles. Dans l'optique de vérifier les futures possibilités de traitement des eaux contenant des liquides ioniques, P. Stepnowski et coll. ont comparé plusieurs procédés avancés d'oxydation sur la stabilité de LI à cation imidazolium : UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂...¹⁸² Le procédé Fenton modifié (H₂O₂ en présence d'ions Fe³⁺) s'avérant être le plus efficace, les chercheurs ont identifié certains

paramètres agissant directement sur la dégradation de liquides ioniques en solution aqueuse. Ainsi, pour des cations imidazoliums, la dégradation est plus difficile selon l'anion associé, dans l'ordre $\text{Cl}^- < \text{C}(\text{CN})_3^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ou selon la longueur de la chaîne alkyle ; un LI à chaîne octyle en position 1-N est alors plus résistant au traitement qu'un LI à chaîne butyle. De même, un cation pyridinium semble plus résistant qu'un cation imidazolium mais les auteurs suspectent alors un mécanisme de dégradation différent.^{183,184} En effet, les radicaux HO^\bullet produits par le procédé Fenton modifié peuvent attaquer les trois carbones du cycle imidazolium du BMImCl. Les produits majoritaires de dégradation ont pu être mis en évidence par analyses en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Ainsi, la dégradation d'imidazolium conduit principalement à la formation d'imidazolones ($m/z = 154$) et à 18 espèces de même masse $m/z = 170$, correspondant à des dérivés d'imidazolones substitués par des groupements hydroxyles principalement au niveau de la chaîne alkyle. Les dérivés d'imidazolones sont sensibles à l'oxydation en raison de leur liaison labile N–C conduisant à un clivage oxydant avec ouverture de cycle (Figure 24).¹⁸⁵

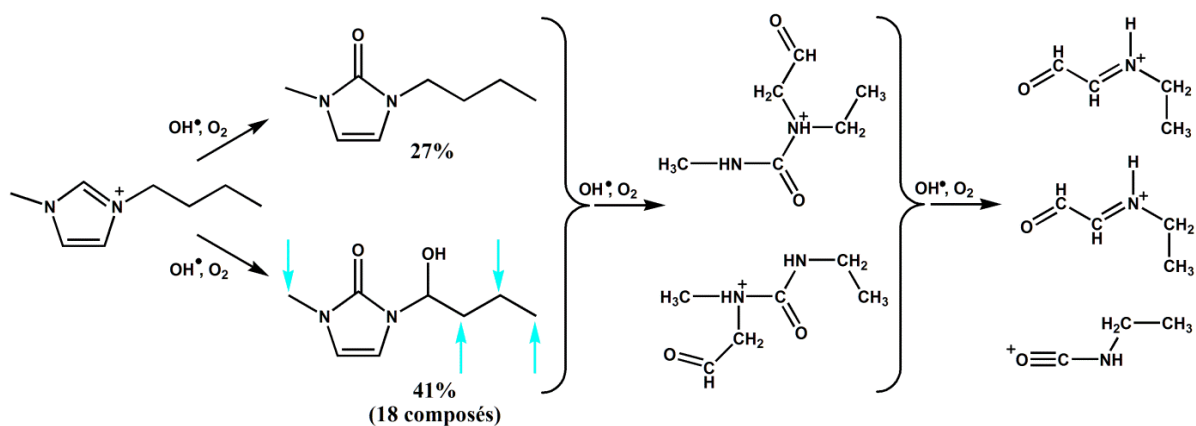


Figure 24 : Schéma des intermédiaires les plus abondants obtenus après dégradation de BMImCl par le système de Fenton modifié¹⁸⁵

L'identification des produits de dégradation des liquides ioniques et des mécanismes associés en sont encore à leurs balbutiements. Pour preuve, toutes ces études ne portent que sur le cation imidazolium, le plus couramment utilisé à ce jour. De plus, aucun modèle n'a été développé pour d'autres cations, notamment pour les cycles non aromatiques. Afin de simplifier ces études, l'anion pris en compte est souvent de type halogénure mais peu d'informations sont disponibles pour le moment sur la dégradation des anions NTf_2^- par exemple.

S. C. Tsang et coll. ont travaillé sur la dégradation de liquides ioniques à cations 1,3-dialkylimidazolium sous ultrasons à une fréquence de 375 kHz et en milieu oxydant ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$).¹⁸⁶ Après 72 heures de traitement, ils réussissent à dégrader plus de 99% du BMImBF₄. Cette étude sera détaillée dans la partie **VI.1.8.** du chapitre suivant.

III.5. Utilisation des liquides ioniques pour la catalyse

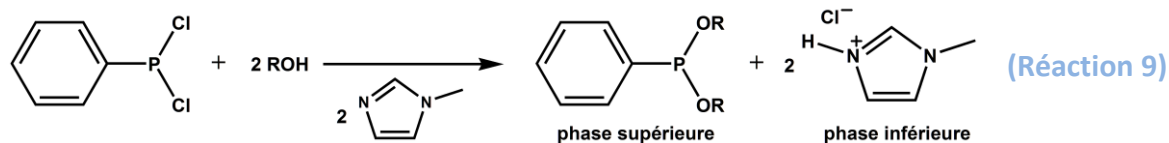
Le nombre de liquides ioniques et de groupes de recherche travaillant sur ces nouveaux solvants se multipliant, les exemples d'utilisation en catalyse sont nombreux. En effet, depuis plusieurs années, les liquides ioniques sont utilisés comme solvant, co-solvant, catalyseur ou co-catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques en catalyse homogène et hétérogène. Récemment, deux revues^{187,188} et un livre¹⁸⁹ ont particulièrement bien dressé l'état de l'art de l'utilisation des liquides ioniques en catalyse mettant en jeux de nombreuses réactions organiques : alkylation de Friedel-Crafts, réaction de Knoevenagel, réaction de Mannich, addition électrophile, carbonylation, isomérisation, etc. Des exemples d'utilisation de liquides ioniques pour des réactions d'époxydation seront détaillés dans le **chapitre V** de cette partie bibliographique.

III.6. Vers une utilisation à grande échelle des liquides ioniques

Comme le montre le nombre annuel de publications sur le sujet (**Figure 12**), les liquides ioniques sont utilisés à l'échelle du laboratoire depuis de nombreuses années. Cependant, les cas de développement de procédés à l'échelle industrielle restent exceptionnels.¹⁹⁰ Eastman Chemical Compagny a été la première entreprise à développer dès 1996 un procédé industriel mettant en jeu des liquides ioniques. Durant huit ans, l'usine basée à Longview au Texas a produit 1400 tonnes par an de 2,5-dihydrofurane à partir d'un procédé d'isomérisation du 3,4-époxybut-1-ène combinant un catalyseur acide de Lewis et un liquide ionique phosphoré base de Lewis, sélectionné pour sa grande stabilité thermique. La production s'est arrêtée en 2004 en raison du déclin du marché du 2,5-dihydrofurane.

Le **procédé BASIL™** (pour « **B**iphasic **A**cid **S**cavenging utilising **I**onic **L**iquids ») proposé par BASF en 2002 reste le plus connu. Ce procédé permet la production des alkoxyphenylphosphines, utilisés comme précurseurs de photoamorceurs génériques. Le remplacement de base, la triéthylamine, par le 1-méthylimidazolium conduit à la formation

d'un intermédiaire, le chlorure de 1-méthylimidazolium, qui permet une séparation plus facile des phases, par simple décantation. Aujourd'hui, la production s'élève à $690000 \text{ kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ avec un rendement global de 98% (Réaction 9).¹⁹¹



C'est Y. Chauvin, Prix Nobel de chimie en 2005, qui a lancé le concept très original de catalyse en milieu liquide ionique sur la base duquel il a mis au point le **procédé DIFASOL™** de dimérisation d'oléfines (Figure 25). Ce procédé a été développé par l'IFP (Institut Français du Pétrole) à l'échelle pilote et avec ses 35 usines à travers le monde, ce procédé est largement exploité permettant la production de 350000 tonnes d'alcènes chaque année.^{192,193}

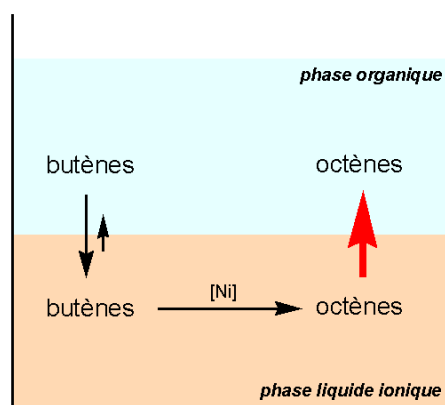


Figure 25 : Principe du procédé DIFASOL pour la synthèse d'octènes

Malgré les quelques exemples cités, peu de procédés mettant en œuvre des liquides ioniques sont développés à grande échelle pour l'instant. En juin 2004, en collaboration avec la Société de Chimie Américaine (**ACS** pour « **American Chemical Society** »), un groupe d'experts académiques et industriels (« Chemical Industry Vision 2020 ») a été réuni afin d'évaluer les principales barrières aux développements d'une commercialisation et d'une utilisation plus large des LI dans les domaines de la séparation, des polymères, de la catalyse, de la synthèse de produits chimiques et de la production de combustibles.¹⁹⁴ Ce rapport intitulé *Accelerating ionic liquid commercialization* propose six axes de travail pour développer la commercialisation et l'utilisation à grande échelle des liquides ioniques :

⇒ **Génie des procédés** : développer des procédés utilisant des liquides ioniques en déterminant les paramètres physico-chimiques nécessaires, en créant les installations adéquates et en proposant des exemples industriels fonctionnels et durables.

⇒ **Environnement, sécurité et santé** : déterminer la toxicité et l'impact sur l'environnement des liquides ioniques et respecter les réglementations correspondantes telles que **TSCA** (pour « Toxic Substances Control Act ») aux Etats-Unis et **REACH** en Europe.

⇒ **Analyse des bénéfices économiques** : déterminer la compétitivité économique d'un procédé utilisant des liquides ioniques par rapport à un procédé existant.

⇒ **Recherches fondamentales sur la structure et les comportements des LI** : connaître les caractéristiques physiques, chimiques et thermodynamiques des liquides ioniques afin de mettre au point des outils efficaces de caractérisation, de modélisation et de prédiction.

⇒ **Fabrication de LI** : mettre au point des synthèses peu coûteuses, à grande échelle, reproductibles et conduisant à des produits de puretés contrôlées.

⇒ **Questions institutionnelles** : développer la communication entre l'industrie et les chercheurs académiques, créer des partenariats pour promulguer le développement des liquides ioniques à plus grande échelle.

III.7. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de décrire différentes caractéristiques des liquides ioniques qui en font de bons candidats pour le remplacement des solvants organiques volatils utilisés dans l'industrie chimique. Ainsi, leur faible tension de vapeur, leurs grandes stabilités chimique et thermique et leur facilité de recyclage souvent mises en avant, en font des solvants de choix en chimie organique depuis déjà une trentaine d'année. Un point négatif réside dans leur toxicité mal connue, même si le risque de contamination par inhalation est négligeable. Le potentiel industriel des LI s'est concrètement traduit dans leur utilisation dans les trois procédés développés par Eastman Chemical Company, BASF-BASILTM et l'IFP-DIFASOLTM. A ce jour, la littérature ayant pour thème les liquides ioniques concerne essentiellement ceux à cation imidazolium, et conduisant à des mécanismes encore peu identifiés. Les propriétés modulables des liquides ioniques laissent imaginer la possibilité d'utilisations futures dans divers domaines de la chimie.

Bibliographie - CHAPITRE 4

La combinaison originale des ultrasons et des liquides ioniques

IV.1. Applications en chimie

IV.1.1. Chimie organique

IV.1.2. Etudes physico-chimiques

IV.1.3. Conception de matériaux

IV.1.4. Extraction

IV.1.5. Electrochimie

IV.1.6. Dissolution des composants du bois

IV.1.7. Synthèses vertes de liquides ioniques

IV.1.8. Dégradation de liquides ioniques sous ultrasons

IV.2. Avantages de la combinaison US/IL

IV.3. Limites de la combinaison US/IL

IV.4. Conclusion

Pour commencer...

Les liquides ioniques et la sonochimie sont deux domaines particuliers de la chimie qui présentent quelques similitudes. Tout d'abord, ce sont des composés et moyen non conventionnels qui permettent, dans certains cas, de changer les mécanismes de la chimie organique traditionnelle ou d'obtenir de bien meilleurs résultats. De plus, tant les liquides ioniques que la sonochimie sont souvent associés à la chimie verte. Bien que tous les aspects théoriques ne soient pas encore résolus, certains chimistes ont récemment associé les liquides ioniques et les ultrasons dans de nombreuses applications, illustrant ainsi la synergie entre les deux procédés et conduisant à d'excellents résultats. A ce jour, près de 500 publications scientifiques, classées en plusieurs thématiques dans la **Figure 26**, rendent compte de ces travaux. Le rôle joué par cette association reste cependant difficile à expliquer dans les exemples de la littérature. Cette combinaison unique et originale des liquides ioniques et des ultrasons demande la plus grande rigueur expérimentale et nécessite de nombreuses expériences de référence pour appuyer les résultats et justifier son intérêt.

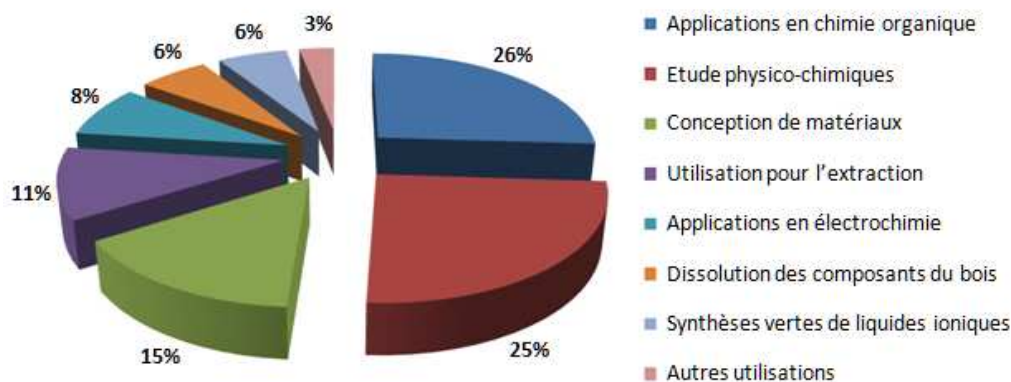


Figure 26 : Publications regroupées par thématiques, identifiées par SciFinder® pour le sujet « liquides ioniques et ultrasons » à ce jour¹⁰¹

IV.1. Applications en chimie

Les principales catégories thématiques concernées par la combinaison des liquides ioniques et des ultrasons sont réparties de la façon suivante dans la littérature (**Figure 26**) :

⇒ 26% des publications correspondent à des **applications en synthèse organique** (réactions de Heck et de Suzuki, acétylation, chimie de type « click », Diels-Alder, cycloaddition, etc) ;

⇒ 25% des publications concernent des **études physico-chimiques** réalisées sur des LI sous ultrasons (viscosité, vitesse du son, étude de mélanges de liquides ioniques et d'alcools sous ultrasons, etc) ;

⇒ 15% des travaux illustrent la **préparation de matériaux** et de nanocomposites (nanoparticules, nanotubes, etc) dans les LI et sous ultrasons ;

⇒ le dernier tiers des applications répertoriées dans la littérature présente la combinaison LI/US pour l'**extraction**, pour l'**électrochimie** (électrodéposition et batteries), pour la **dissolution de matériaux issus de la biomasse et de composés du bois** (cellulose, lignine, etc) ou encore pour la **synthèse plus éco-compatible de liquides ioniques** à l'aide des ultrasons.

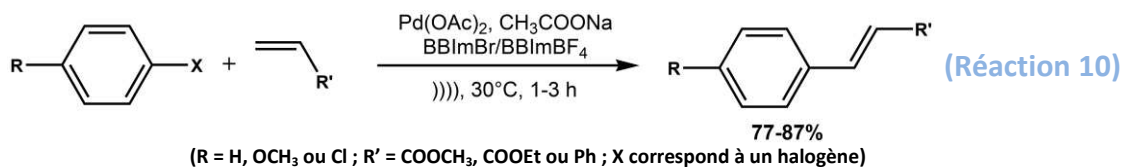
Dans le cadre de ces travaux de thèse, seuls des exemples en chimie organique seront développés. Les autres applications utilisant la combinaison LI/US seront commentées plus succinctement.

IV.1.1. Chimie organique

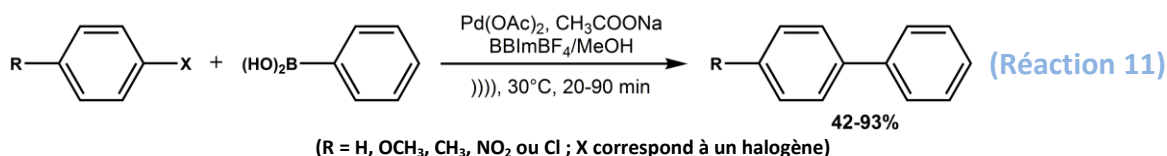
Cette partie étudiera quelques exemples significatifs en chimie organique publiés dans la littérature pendant cette dernière décennie.

En 2001, K. V. Srinivasan et coll. ont rapporté une réaction de Heck (**Réaction 10**) dans laquelle des iodobenzènes réagissent avec des alcènes et des alcynes à température ambiante dans des liquides ioniques (le bromure et le tétrafluoroborate de 1,3-dibutylimidazolium, notés BBI_mBr et BBI_mBF₄) et sous ultrasons (bac à ultrasons de fréquence 50 kHz).¹⁹⁵ Un effet du LI associé aux ultrasons est incontestable au vu de l'amélioration des rendements et des temps de réaction. Pour expliquer ces résultats, les auteurs font l'hypothèse que le complexe de palladium est formé *in situ* par les réactions secondaires dans la phase liquide après l'implosion de la bulle de cavitation. Aucune

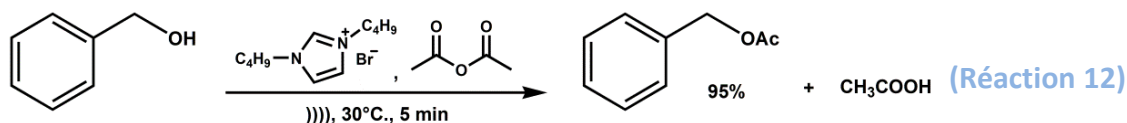
expérience n'étayant cette hypothèse, il n'est pas possible de l'affirmer. De plus, l'extraction des produits de réaction est plus aisée en présence de ces LI.



L'année suivante, le même groupe montre à nouveau cette synergie apportée par la combinaison de BBImBF₄/US pour des réactions de couplage croisé de Suzuki (Réaction 11).¹⁹⁶ Dans ces conditions, les aromatiques halogénés réagissent avec l'acide phénylboronique à température ambiante et en l'absence de ligands phosphorés. Les auteurs affirment que les ultrasons, en plus d'accélérer la formation du complexe de palladium intermédiaire, favorisent la génération *in situ* d'une espèce catalytique Pd⁰ à partir du premier complexe par transfert d'électron.

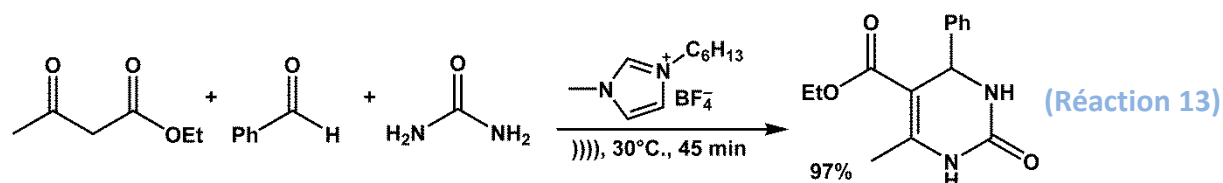


En 2003, ces conditions opératoires ont été appliquées à l'acétylation d'une série d'alcools (Réaction 12).¹⁹⁷ Les ultrasons permettent de réduire les temps de réaction de 180 min, en conditions silencieuses, à 5–30 min. De plus, le rôle du LI à cation imidazolium a été mis en évidence par les analyses RMN. Ainsi, les espèces intermédiaires formées ont permis de confirmer le caractère acide de Lewis/Brönsted du liquide ionique utilisé.



En 2004, le même groupe a réalisé une synthèse « one-pot » efficace de 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones sous ultrasons dans différents liquides ioniques à cation imadazolium en tant que solvants de réaction (Réaction 13).¹⁹⁸ Aucune dégradation des liquides ioniques par les ultrasons n'a été identifiée par analyse RMN ¹⁹F. Dans ce travail, les ultrasons diminuent considérablement les temps de réaction de 7 h à 45 min en moyenne et les auteurs proposent un mécanisme faisant intervenir le liquide ionique. Ils affirment que « le liquide ionique n'est pas simplement un milieu favorable à la cavitation acoustique pour cette réaction sonochimique, mais intervient comme catalyseur dans le mécanisme ».

réactionnel. » Cependant, l'amélioration sonochimique dans le liquide ionique n'est pas clairement et concrètement démontrée dans cet exemple. Le matériel utilisé est un bac à ultrasons à une fréquence de 50 kHz avec une alimentation électrique de 450 W et une puissance de sortie de 120 W.

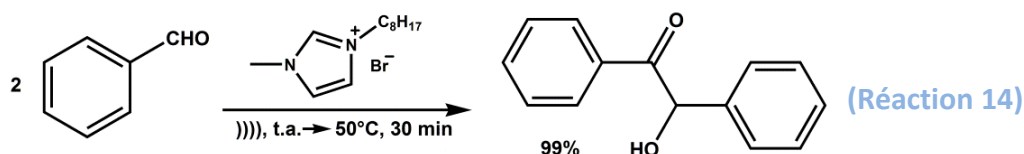


En 2006, J. L. Bravo et coll. ont étudié les réactions de cycloaddition dans les LI et sous ultrasons à une fréquence de 40 kHz, dans un bac à ultrasons dont les dimensions et la position exacte du ballon sont précisées.¹⁹⁹ L'efficacité de la combinaison IL/US se traduit à nouveau par une augmentation des rendements et une diminution des temps de réaction. La démarche très rigoureuse de ces travaux permet de comparer précisément les rendements pour des mêmes temps de réaction dans des conditions ultrasonores et silencieuses. La légère différence due à l'élévation de la température sous ultrasons n'a pas d'incidence sur le rendement de la réaction. Les auteurs excluent la formation d'acide fluorhydrique qui proviendrait de la dégradation sous ultrasons du tétrafluoroborate de 1-hexyl-3-méthylimidazolium utilisé. Pour cela, ils effectuent la même réaction avec un liquide ionique ayant le même cation et NTf_2^- pour anion. Cependant, cette expérience n'apporte pas de preuve tangible puisque HF peut également se former à partir de l'anion NTf_2^- et catalyser alors la cycloaddition. D'autre part, l'activation accrue de la réaction par ultrasons n'est pas prouvée. Cependant, l'amélioration du transfert de masse et l'effet de micromélange par les ultrasons semblent jouer un rôle important dans ce milieu réactionnel hétérogène.

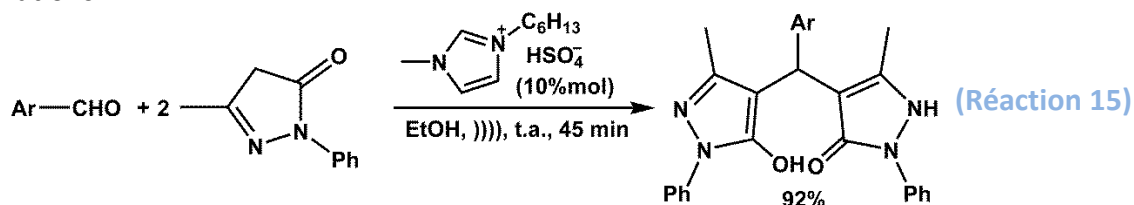
Ces améliorations, dues aux effets mécaniques des ultrasons et au caractère acide de Lewis du liquide ionique, ont également été constatées pour des réactions de Diels-Alder par P. J. Dyson et coll.²⁰⁰

En 2007, des travaux réalisés au LCME ont montré que lors de la condensation de la benzoïne sous activation ultrasonore (Réaction 14),²⁰¹ le bromure de 1-octyl-3-méthylimidazolium utilisé en tant que solvant joue également le rôle de catalyseur. Les ultrasons de basse fréquence ont un rôle mécanique en permettant l'homogénéisation forcée du milieu réactionnel hétérogène en créant une microémulsion. La température n'ayant pas été contrôlée dans ces expériences, il est difficile d'évaluer son rôle sur

l'efficacité de la réaction. Le liquide ionique a été recyclé à trois reprises sans perte d'activité et sans qu'aucune dégradation n'ait pu être constatée par spectroscopie de masse.



En 2011, H. Zang et coll. ont rapporté une synthèse efficace de dérivés de pyrazolone dans l'éthanol sous ultrasons (Réaction 15).²⁰² Différents liquides ioniques acides à cation imidazolium ont été testés en quantité catalytique. Les résultats montrent une amélioration des rendements des réactions, mais aucune explication n'est donnée. Le liquide ionique le plus efficace a été recyclé cinq fois et les rendements varient de 92%, 87%, 86%, 82% à 81%, montrant une faible perte de l'activité catalytique. Les informations concernant les ultrasons sont très succinctes dans la partie expérimentale. La réaction est cependant accélérée sous ultrasons. Les auteurs en concluent qu'« *il est évident que l'irradiation ultrasonore pourrait accélérer la réaction. Le phénomène responsable des effets bénéfiques des ultrasons sur cette transformation est probablement la cavitation* ». Ils ne se limitent pourtant qu'à des observations.



En résumé, ces exemples de la littérature montrent un effet incontestable et synergique de l'association ultrasons/liquides ioniques sur certaines réactions chimiques. Cette combinaison permet généralement d'améliorer les rendements, les cinétiques ou encore de changer la sélectivité des réactions chimiques. Le liquide ionique est solvant et/ou catalyseur de la réaction, bien que son rôle de catalyseur ne soit pas rigoureusement démontré dans certaines études, ni explicité dans la plupart des publications. La recyclabilité du liquide ionique présente de réels avantages au regard de la chimie verte. Concernant les ultrasons, leur intervention est principalement d'ordre physique, et bien que certains auteurs avancent des hypothèses sur la cavitation ou le transfert d'électron, aucune preuve n'a encore été clairement apportée. D'une manière générale, la partie expérimentale des publications

donne très peu de détails concernant les ultrasons, exceptés la fréquence, parfois la puissance électrique de l'appareil et les dimensions du bac utilisé.

IV.1.2. Etudes physico-chimiques

De part leurs comportements très différents de celui des solvants organiques classiques et de part le nombre d'associations possibles anion/cation, les liquides ioniques font l'objet de nombreuses publications concernant leurs propriétés physico-chimiques qu'ils soient purs ou en mélange avec différents solvants organiques²⁰³ ainsi que la vitesse de propagation du son dans ces milieux.^{204,205}

IV.1.3. Conception de matériaux

En combinant les qualités des LI et celles des ultrasons, des groupes de recherche ont développé de nouvelles méthodes de synthèse de matériaux, de nanoparticules ou encore de nanotubes. Ainsi, la synthèse plus verte et plus économique de nanostructures d'oxyde de zinc, utilisées en catalyse, dans les transducteurs piézoélectriques ou dans le domaine du photovoltaïque, est facilement contrôlée dans des liquides ioniques hydrophobes à anions NTf₂⁻ par exemple (Figure 27).²⁰⁶ De même, la synthèse de nanoparticules d'or sous ultrasons a été réalisée dans des LI fonctionnalisés spécifiquement.²⁰⁷ Cette méthode permet de réduire les agents toxiques ajoutés grâce à l'utilisation de H₂O₂ à la place de NaBH₄, de simplifier le procédé de purification, d'accélérer la formation des nanoparticules et de favoriser leur dispersion dans le milieu.

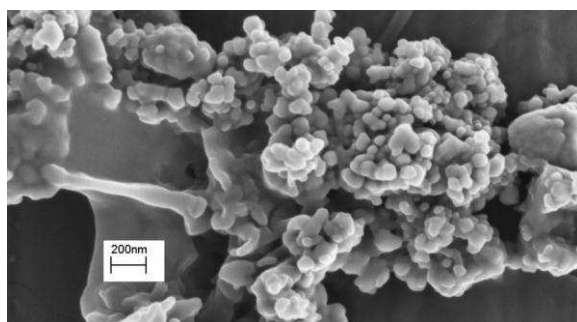


Figure 27 : Image MEB de nanoparticules de ZnO préparées sous ultrasons dans le liquide ionique HMIImNTf₂

IV.1.4. Extraction

La combinaison LI/US a trouvé de nombreuses applications dans les procédés d'extraction, tels que celui de la pipérine, un alcaloïde aux propriétés pharmacologiques (antifongique, antidiarrhéique et anti-inflammatoire) à partir du poivre blanc, en 30 min au

lieu de 2 h, et avec des rendements augmentant de 1,95% à 3,58%.²⁰⁸ Les taux moyens de récupération de la pipérine s'étalent de 93,5% à 98,7% avec une reproductibilité importante. La combinaison LI/US a également permis d'améliorer le procédé d'extraction d'amines aromatiques contenues dans des échantillons aqueux.²⁰⁹

IV.1.5. Electrochimie

Depuis quelques années, de nombreux groupes travaillent sur l'électrodéposition de métaux en phase LI permettant ainsi l'obtention de dépôts efficaces et d'excellentes qualités.^{210,211} Des travaux récents, menés sur l'or ou le platine, sous ultrasons, ont conduit à l'amélioration des rendement et de la qualité des dépôts.²¹² L'électrochimie et les ultrasons sont également associés pour réaliser des réactions de synthèse organique en milieu liquide ionique,²¹³ permettant la mise au point aisée de procédés plus respectueux de l'environnement, pour un coût réduit.

IV.1.6. Dissolution des composés du bois

R. D. Rogers et coll. ont publié des travaux sur la dissolution de la cellulose dans les LI, constituant un milieu favorable et modulable selon la nature des ions utilisés.^{214,215} En 2007, J.-P. Mikkola et coll. ont proposé d'améliorer ce procédé grâce aux ultrasons ; la dissolution de la cellulose est alors totale et s'effectue en quelques minutes seulement alors qu'elle nécessite plusieurs heures sous chauffage traditionnel.²¹⁶

IV.1.7. Synthèses vertes de liquides ioniques

La synthèse de LI activée par des méthodes non conventionnelles comme les ultrasons a déjà été évoquée dans la partie III.3.4. de ce manuscrit (page 67). Les ultrasons permettent dans ce cas une amélioration des temps et des rendements de réaction, essentiellement lors de l'étape de métathèse anionique, par intensification du transfert de masse et du microbrassage mécanique.

IV.1.8. Dégradation de liquides ioniques sous ultrasons

Comme illustré dans la partie III.4.5.3. de ce manuscrit (page 75), les LI utilisés à grande échelle risquent de poser des problèmes de contamination d'effluents ou de milieux aquatiques.¹⁸² Ainsi, des travaux de recherche ont été publiés sur la dégradation de liquides ioniques lors du traitement de ces effluents. En 2007, X. Li et coll. ont étudié la dégradation de différents liquides ioniques à cation 1,3-dialkylimidazolium dans des conditions oxydantes

($\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$) sous irradiation ultrasonore à 330 kHz et 750 W électriques.¹⁸⁶ Les résultats montrent que ce système permet de dégrader près de 97% du liquide ionique initial (**Figure 28**). Les auteurs identifient également quelques produits de dégradation non toxiques, comme de l'acide acétoxyacétique ou de la diurée, issus de l'ouverture du cycle imidazolium.

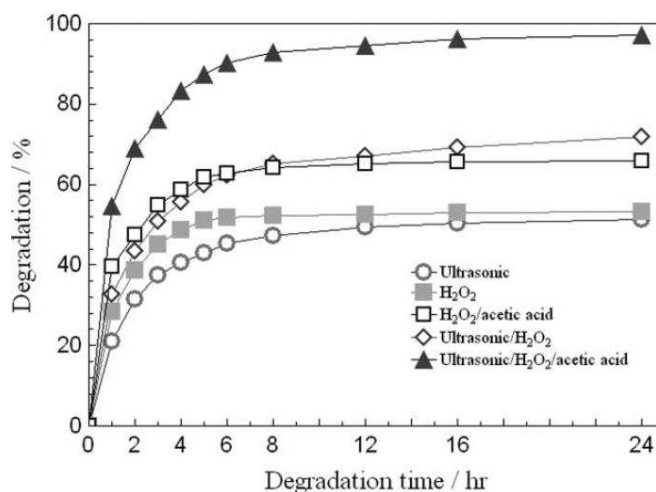


Figure 28 : Dégradation par oxydation radicalaire du BMImBF₄ sous traitement ultrasons

(25 mL de solution traitée, 50°C, BMImBF₄ (2,5 mM), H₂O₂ (21 mM), CH₃COOH (10 mM))

IV. 2. Avantages de la combinaison US/IL

Les avantages observés par la combinaison IL/US sont bien le résultat des effets cumulés de chacune des deux technologies. Ainsi, les liquides ioniques sont utilisés pour leurs propriétés exceptionnelles de solvant ou de catalyseur, pour leur faible tension de vapeur et pour leur caractère recyclable. Les ultrasons, quant à eux, améliorent les transferts de masse pour les systèmes hétérogènes ou permettent de meilleures répartitions de tailles des particules. Ce bénéfice se traduit parfois par des effets uniques liés à leur association.

IV. 3. Limites de la combinaison US/IL

Les effets de la combinaison US/IL ont clairement été montrés par diverses études. Cependant, en chimie organique tout particulièrement, les mécanismes ne sont que très rarement étudiés. Certains auteurs observent une coloration du liquide ionique en fin de réaction. En effet, K. S. Suslick et coll. rapportent que les LI à cation imidazolium prennent une couleur ambrée pendant la sonication.²¹⁷ Pourtant aucune modification sur les spectres IR, RMN ¹³C, RMN ¹⁹F, UV-Visible, SM ou encore par analyse élémentaire n'est observée. Les

gaz analysés en sortie du réacteur ultrasonore lors de l'étude de sonoluminescence du BMImCl contenaient principalement du chlorobutane, du chlorométhane et des produits de dégradation d'halogénures d'alkyles ou d'imidazole. Les gaz obtenus lors de l'irradiation ultrasonore du BMImBF₄ et du BMImPF₆ ne contenaient pas d'espèces fluorées détectables. K. S. Suslick et coll. ont donc montré une décomposition de liquides ioniques à cations imidazolium sous ultrasons, à l'état de traces, ainsi que la décomposition des produits primaires de cette sonolyse.²¹⁸ Il reste à expliquer les mécanismes et déterminer les proportions de cette dégradation afin d'appréhender l'influence des produits de dégradation issus des liquides ioniques lorsqu'ils sont utilisés en chimie organique sous ultrasons.

Le manque de données physico-chimiques concernant les nombreuses familles de liquides ioniques associé à la méconnaissance de l'effet des ultrasons sur ces milieux représente un défi important à relever pour le devenir des applications combinant efficacement ces deux technologies.

IV. 4. Conclusion

En conclusion, les exemples décrits dans ce chapitre montrent les nombreux avantages de couplage des liquides ioniques avec la sonochimie. Les effets synergiques, parfois uniques de cette combinaison, laissent penser que de nombreuses applications restent encore à découvrir. Une limitation majeure réside dans la dégradation, à l'état de traces, de certains LI sous ultrasons qui pourrait compromettre leur utilisation dans certains projets. Quel est l'impact réel des ultrasons sur le liquide ionique ? Comment limiter cette dégradation ? Quels paramètres sonochimiques ou physico-chimiques déterminent majoritairement l'effet des ultrasons sur ces milieux non conventionnels et quels mécanismes sont alors mis en jeu ? Ces questions fondamentales devront trouver une réponse afin d'exploiter au maximum les capacités d'une telle association.

Bibliographie - CHAPITRE 5

Epoxydes : intermédiaires importants en chimie organique

- V.1. Réactions d'époxydation classiques
- V.2. Catalyse par des métaux de transition
 - V.2.1. Oxydants utilisés
 - V.2.2. Catalyse par les métaux de transition associés à H_2O_2
 - V.2.3. Catalyse par des métalloporphyrines associées à H_2O_2
 - V.2.3.1. Porphyrines de fer
 - V.2.3.2. Porphyrines de manganèse
 - V.2.4. Catalyse par des métalloporphyrines chirales
- V.3. Méthode d'époxydation à l'aide du peroxyde activé par le bicarbonate
- V.4. Réactions d'époxydation réalisées sous ultrasons
- V.5. Réactions d'époxydation réalisées en milieu liquide ionique
- V.6. Stratégie envisagée

Pour commencer...

...sur les époxydes

La synthèse d'époxydes représente un enjeu important pour la génération d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique. L'époxydation d'oléfines est d'ailleurs l'une des principales routes menant à la production d'époxydes autant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. La

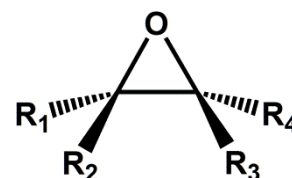


Figure 29 : Formule chimique générale d'un époxyde

régiosélectivité et la stéréosélectivité des réactions mettant en jeu des époxydes présentent l'avantage d'être facilement contrôlables et la chimie des époxydes conduit à de nombreux produits chimiques (aminoalcools, diols, dihalogénés, etc). Des polymères constitués de monomères d'époxydes, les polyépoxydes, sont à la base de produits commerciaux tels que la colle Araldite®.

...sur le peroxyde d'hydrogène

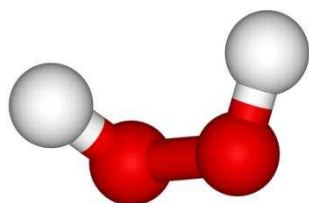


Figure 30 : Représentation moléculaire de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène a été découvert en 1818 par un chimiste français, Louis-Jacques Thénard. C'est à lui que l'on doit l'appellation « *eau oxygénée* ». Il croyait en effet qu'il s'agissait d'oxygène dilué dans de l'eau. Le peroxyde d'hydrogène, noté H_2O_2 n'a pas tardé à être disponible à l'échelle commerciale ; son utilisation principale, à l'époque, était le blanchiment des

chapeaux de paille ! Depuis lors, la production n'a cessé de croître pour atteindre le niveau actuel de trois millions de tonnes chaque année à l'échelle mondiale, avec une croissance annuelle d'environ 3%.

Au niveau industriel, H_2O_2 est principalement utilisé pour désencrer les vieux papiers et pour blanchir la pâte à papier. Après un recyclage mécanique ou chimique, la pâte ainsi blanchie représente aujourd'hui les deux tiers du volume total de papier fabriqué dans le monde. L'eau oxygénée est également utilisée pour le traitement des eaux usées et des eaux potables.²¹⁹ Dans l'industrie alimentaire, elle est utilisée en tant qu'agent de stérilisation et antiseptique pharmaceutique. L'eau oxygénée peut même intervenir dans le lancement des fusées ou dans la production d'explosifs peroxydés tels que le peroxyde d'acétone.

V.1. Réactions d'époxydation classiques

A l'échelle du laboratoire, les agents d'oxydation les plus classiques et les plus couramment utilisés pour synthétiser des époxydes (ou « oxiranes ») à partir d'oléfines sont les **acides peroxycarboxyliques**, appelés également **peracides** (Annexe 8). Ils sont nettement moins acides que leurs homologues carboxyliques à cause de leur base conjuguée non-stabilisée par délocalisation sur le groupement carbonyle. Le peracide le plus utilisé est l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque, noté **m-CPBA** qui se présente sous la forme d'un solide cristallin. Le mécanisme de l'époxydation d'une oléfine est basé sur une attaque nucléophile de la double liaison de l'alcène sur la faible liaison polarisée O–O (Figure 31).²²⁰ Cette réaction est stéréospécifique puisque les deux nouvelles liaisons C–O se forment sur la même face de la liaison π de l'oléfine. Ainsi, un alcène Z conduira à l'époxyde *cis* et un alcène *E* à l'époxyde *trans*.

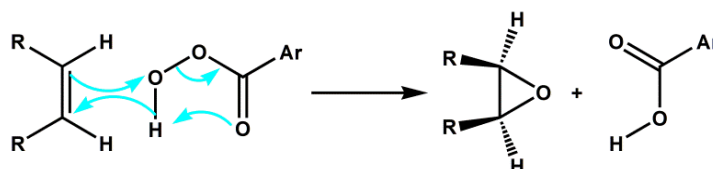


Figure 31 : Mécanisme d'époxydation d'une oléfine par un peracide

L'époxydation d'alcènes substitués, largement utilisée dans l'industrie de la chimie fine, est réalisée avec de très bons rendements à partir de quantités stœchiométriques de peracides. Toutefois, l'emploi de peracides pose des problèmes environnementaux importants car cette voie de synthèse produit des quantités équivalentes de déchets acides qui peuvent à leur tour être oxydés.²²¹ De plus, les problèmes de sécurité associés à la manipulation des peracides restent un sujet de préoccupation important. Pour ces raisons, il a été nécessaire de développer de nouvelles méthodes d'époxydation à base d'oxydants plus sûrs et produisant moins de déchets. Ainsi, des systèmes catalytiques à base de différents métaux, tels que le tungstène, le manganèse, le rhénium, le fer et le titane, ont été rapportés dans la littérature, pour l'époxydation d'une grande variété d'alcènes.²²²

V.2. Catalyse par des métaux de transition

La formation d'époxydes *via* la réaction d'oxydation d'alcènes catalysée par des métaux représente une alternative élégante et plus éco-compatible à la méthode utilisant des peracides, selon le choix du métal.

V.2.1. Oxydants utilisés

Différents oxydants sont disponibles pour l'époxydation d'alcènes catalysée par des métaux de transition (**Tableau 6**).²²³

Les oxydants typiques compatibles avec la majorité des systèmes d'époxydation sont les hypochlorites, les iodobenzènes ou les hydroperoxydes d'alkyles. Cependant, ils contiennent de faibles quantités d'oxygène actif et la nature des déchets produits par la réaction n'est pas très avantageuse. Ainsi, d'un point de vue à la fois environnemental et économique, l'oxygène moléculaire est l'oxydant le mieux adapté au regard de sa haute quantité d'oxygène actif et de l'unique sous-produit qui en est issu, l'eau (**Tableau 6, Entrée 1**). Cependant, l'une des principales limitations de son utilisation en tant qu'oxydant pour la synthèse d'époxydes est la faible sélectivité des procédés qui le mettent en jeu. En combinant le fait que le nombre de catalyseurs métalliques capables d'activer l'oxygène moléculaire est limité, son usage reste assez réduit pour le moment.

Entrée	Oxydant	Quantité d'oxygène actif (% massique)	Déchets produits
1	O ₂ pur	100	Aucun ou H ₂ O
2	O ₂ /réducteur	50	H ₂ O
3	H ₂ O ₂	47	H ₂ O
4	NaOCl	21,6	NaCl
5	CH ₃ CO ₃ H	21,1	CH ₃ COOH
6	^t BuOOH (TBHP)	17,8	^t BuOH
7	KHSO ₃	10,5	KHSO ₄
8	BTMSPO*	9	hexaméthylidisiloxane
9	PhIO	7,3	PhI

*Peroxyde de bis(triméthylsilyle)

Tableau 6 : Principaux oxydants utilisés pour l'époxydation catalysée par des métaux de transition²²³

Le peroxyde d'hydrogène présente quant à lui de bien meilleures propriétés en tant qu'oxydant terminal.²²⁴ Tout d'abord, sa quantité d'oxygène actif est quasiment aussi importante que dans les procédés utilisant l'oxygène moléculaire, puisque un réducteur est requis dans la plupart des cas (**Tableau 6, Entrée 3**).²²⁵ De plus, le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un oxydant « vert » puisqu'il n'est ni toxique et ni polluant (H₂O, seul sous-produit de réaction).²²⁶ D'un point de vue économique, H₂O₂ est relativement bon marché (environ 0,55 € le kilogramme de H₂O₂ à 100%)²²⁴ et est largement disponible à l'échelle industrielle. Il faut noter que son utilisation pour les réactions chimiques nécessite des concentrations inférieures à 60% en masse, puisque son usage, son stockage et son

transport ne sont pas recommandés à de fortes concentrations pour des raisons de sécurité.²²⁴ L'oxydation par H_2O_2 est particulièrement utile pour la synthèse de composés à haute valeur ajoutée en chimie fine, pharmacologie et agrochimie. Nous avons donc sélectionné le peroxyde d'hydrogène comme oxydant pour nos travaux concernant l'époxydation d'oléfines et nous nous limiterons, dans la suite de ce chapitre, aux seuls systèmes catalytiques basés sur l'utilisation de cet oxydant.

V.2.2. Catalyse par les métaux de transition associés à H_2O_2

La littérature dans le domaine est très conséquente, associant des catalyseurs homogènes et hétérogènes avec une gamme étendue de métaux de transition. En catalyse hétérogène par exemple, plusieurs systèmes à base de **zéolites**^{227,228} ou d'**hydrotalcites**^{229,230} ont été développés pour l'époxydation d'alcènes. En milieu homogène, des **oxydes de métaux** solubles tels que des peroxotungstates ou autres dérivés de l'acide tungstique ont également été utilisés pour catalyser l'époxydation d'oléfines aliphatiques en présence de H_2O_2 .²³¹ Le même type d'époxydation à partir de peroxomolybdates et de **méthyltrioxorhénium (MTO)** a aussi été rapporté dans la littérature.²³² Enfin, différentes catégories de **complexes de coordination** permettent des époxydations catalytiques d'alcènes en présence de H_2O_2 avec de très bons résultats.^{233,234,235} Les salens ont également largement été étudiées pour l'époxydation d'alcènes avec H_2O_2 , notamment dans l'objectif de catalyse asymétrique.²³⁶ Ainsi, des salens de manganèse ou de titane permettent d'obtenir des époxydes avec d'excellents excès énantiomériques (*ee*). La fragilité de ces catalyseurs reste cependant encore problématique dans certaines études.

Tous ces exemples ne sont qu'une faible partie des travaux rencontrés dans la littérature concernant l'époxydation d'oléfines par H_2O_2 catalysée par des métaux de transition.^{226,237,238} Ce chapitre évoquera quelques exemples variés de ces utilisations mais se focalisera sur la bibliographie concernant les porphyrines de fer et de manganèse, utilisé en tant que catalyseur de réactions d'époxydation d'oléfines.

V.2.3. Catalyse par des métalloporphyrines associées à H_2O_2

L'époxydation d'oléfines catalysée par des complexes de métalloporphyrines de fer et de manganèse constitue un jalon dans l'évolution rapide de ce domaine de recherche,^{239,240} incluant également la forme chirale.²⁴¹ De façon générale, les porphyrines sont des macrocycles hétérocycliques constitués de quatre sous-unités pyrroliques jointes sur les

atomes de carbone en α par quatre ponts « méthine ». Le macrocycle est donc totalement aromatique, contrairement aux corrines et aux chlorines de structures assez proches. Leur caractère aromatique confère aux porphyrines une stabilité thermodynamique importante et des propriétés d'absorption élevées dans le domaine du spectre du visible ([Annexe 9](#)).²⁴²

La plus simple des porphyrines est sans doute la **tétraphénylporphyrine**, notée **TPP**, issue de la condensation de pyrrole et de benzaldéhyde dans le méthanol décrite par P. Rothmund en 1935.^{243,244} Sa synthèse dépend de l'acidité, du solvant, de la température, de la disponibilité de l'oxygène contenu dans l'air et des concentrations initiales en réactifs ([Figure 32](#)). A. D. Alder et F. R. Longo proposeront quelques années plus tard une méthode simplifiée de cette synthèse, réalisée dans de l'acide propionique à reflux.²⁴⁵ Des conditions acides sont essentielles à cette condensation : les acides formique, acétique et propionique sont des solvants typiques de la synthèse de porphyrines, mais d'autres acides de Lewis ou de Brønsted associés à un solvant non acide peuvent également être employés. Un grand nombre de sous-produits étant formés, le produit brut est purifié par recristallisation ou par chromatographie. Les rendements de cette réaction ne sont pas élevés, de l'ordre de 20%.

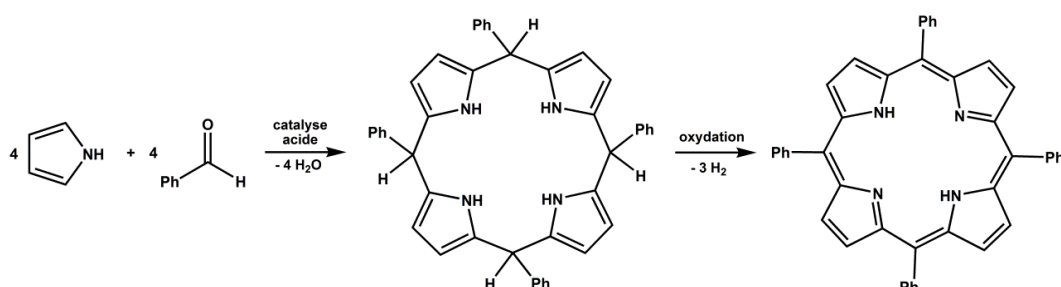


Figure 32 : Principe de la synthèse de la tétraphénylporphyrine

Les porphyrines peuvent se combiner avec de nombreux métaux venant occuper la cavité centrale. Par perte des protons portés par les deux atomes d'azote, une porphyrine se lie à un ion métallique pour former un complexe. On parle alors de l'étape de métallation : le métal se retrouve au centre de la porphyrine, lié à quatre atomes d'azote ([Figure 33](#)). Des études cristallographiques ont permis de montrer que le motif de base des porphyrines possède une structure plane.

Il est généralement accepté que les métalloporphyrines appauvries en électrons sont des catalyseurs efficaces pour l'époxydation d'oléfines avec H_2O_2 ou ROOH .²⁴⁶ Ces bons résultats peuvent être nuancés lorsque les métalloporphyrines utilisées comme catalyseur se dégradent au cours de la réaction. Ce phénomène de dégradation est appelé « **bleaching** »,

terme anglais caractérisant la perte de couleur de la porphyrine métallée au cours de la réaction. I. D. Cunningham et coll. ont montré que la dégradation de métalloporphyrines peut être réduite en fonction des substituants sur la porphyrine.²⁴⁷

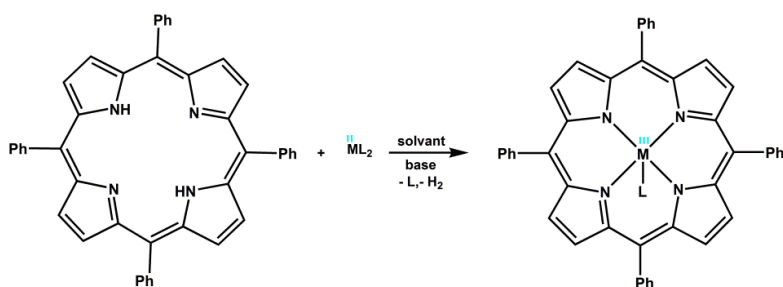


Figure 33 : Principe de la métallation d'une porphyrine

V.2.3.1. Porphyrines de fer

Les **cytochromes P450** constituent une famille importante d'enzymes dont la principale fonction est de catalyser l'oxydation d'un grand nombre de composés organiques. La structure des porphyrines de fer étant très proche de celle des cytochromes P450, elles ont souvent été étudiées comme modèle en chimie organique pour comprendre les mécanismes enzymatiques de son analogue. B. Meunier et W. Nam ont travaillé sur ces réactions modèles pour en identifier les oxydants intermédiaires.^{239,248} La Figure 34 présente les deux intermédiaires participant à l'époxydation d'alcènes sur lesquelles s'accordent d'une façon globale la communauté scientifique.²⁴⁹

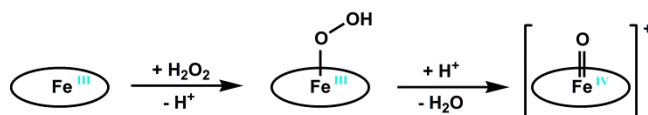
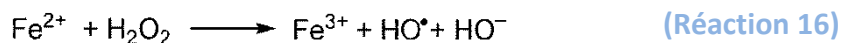


Figure 34 : Intermédiaire réactionnels de la porphyrine de fer dans une réaction d'oxydation
(plan de la porphyrine symbolisé par un ovale)

W. Nam et coll. ont montré que la nature électronique et l'activité catalytique des porphyrines de fer sont influencées par les alcools, en tant que solvants. Ce phénomène est illustré par la position de ligand axial occupée par l'alcool correspondant.²⁵⁰ A. T. Bell et coll. ont identifié les facteurs contrôlant l'activité et la sélectivité des porphyrines de fer en tant que catalyseur dans l'époxydation d'oléfines.²⁵¹ Ainsi, il faudra maîtriser la coordination du peroxyde d'hydrogène, éviter la décomposition de la métalloporphyrine en $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ et jouer sur la nature du solvant pour améliorer l'activité et la sélectivité de la porphyrine de fer. En effet, l'un des principaux défauts de l'utilisation de H_2O_2 en présence de complexes de métaux de transition est sa possible dismutation en O_2 et H_2O catalysée par les métaux de transition. Le second inconvénient de l'utilisation de H_2O_2 est la formation de radicaux

hydroxyles causée par l'homolyse de la faible liaison O–O par transfert d'électron à partir de complexes de métaux de faible valence. De plus, en présence de Fe^{II} , la réaction de Fenton (**Réaction 16**) mène à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.²⁵²



En 1998, W. Nam et coll. ont comparé l'action de H_2O_2 et de *t*-BuOOH pour l'époxydation d'une double liaison de la carbamazépine, un médicament utilisé contre l'épilepsie. Des rendements de 93% et 89% respectivement, ont été observés à partir d'une porphyrine de fer hydrosoluble.²⁵³ Cependant, la synthèse de ces porphyrines n'est pas toujours très propre au regard de la chimie verte, notamment de part la nature des réactifs utilisés, des très faibles rendements obtenus et des nombreuses étapes de purification nécessaires pour obtenir des catalyseurs purs.

V.2.3.2. Porphyrines de manganèse

L'époxydation d'alcènes catalysée par des métalloporphyrines en présence de H_2O_2 est sujette aux mêmes inconvénients qu'il s'agisse de porphyrines de manganèse ou de fer. Ainsi, pour que cette réaction d'époxydation soit efficace, il est nécessaire que le clivage de la molécule de H_2O_2 soit hétérolytique pour l'obtention de l'ion oxène (**Figure 35a**) plutôt qu'homolytique qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles (**Figure 35b**). En effet, la formation de radicaux HO^\bullet ne permet pas de limiter la réaction d'oxydation par rapport à la formation de l'époxyde. La rupture hétérolytique de H_2O_2 devient donc un enjeu d'importance pour la synthèse des époxydes par l'intermédiaire de porphyrines métalliques. D'autre part, les porphyrines de manganèse sont généralement difficiles à synthétiser et fastidieuses à purifier.

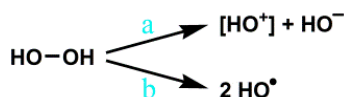
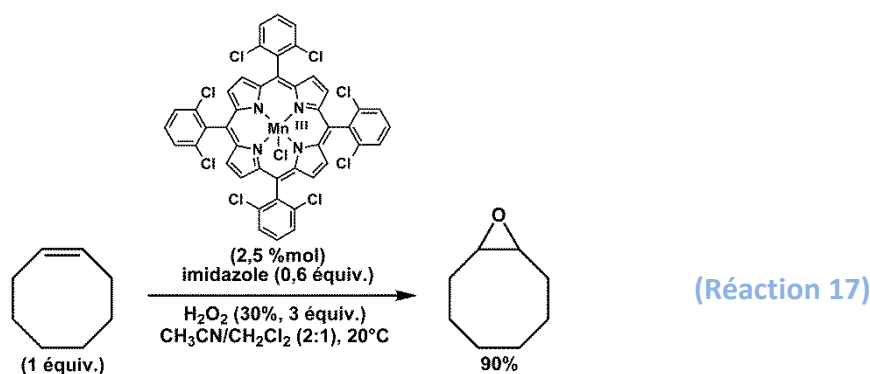


Figure 35 : Rupture hétérolytique (a) et homolytique (b) de H_2O_2

D. Mansuy et coll. ont montré en 1985 le premier exemple d'époxydation efficace d'alcènes catalysée par une porphyrine de manganèse en présence de H_2O_2 .²⁵⁴ Des porphyrines chlorées étaient requises pour limiter l'oxydation du catalyseur (**Réaction 17**).



Dans cette réaction, l'oxyde de cyclooctène est produit avec un rendement de 90% en 45 min. L'époxydation d'alcènes *Z* est bien stéréospécifique et les alcènes *E* restent des substrats pauvres pour ce type de catalyseurs. Par exemple, le *trans*-stilbène ne réagit pas, même avec un temps de réaction plus long. J. T. Groves et coll. ont mis en évidence que l'époxydation en présence de H_2O_2 par une porphyrine de manganèse passe par une espèce intermédiaire de réaction Mn^{V} , appelée **oxomanganèse** (Figure 36).^{255,256} L'intermédiaire oxo- Mn^{V} a été détecté et caractérisé par le groupe de recherche de W. Nam grâce à des techniques spectroscopiques avancées.²⁵⁷ L'identification des espèces intermédiaires et des mécanismes associés à la catalyse par des porphyrines de manganèse a été développée très récemment, en termes d'interprétations thermodynamiques, par R. De Paula et coll.²⁵⁸

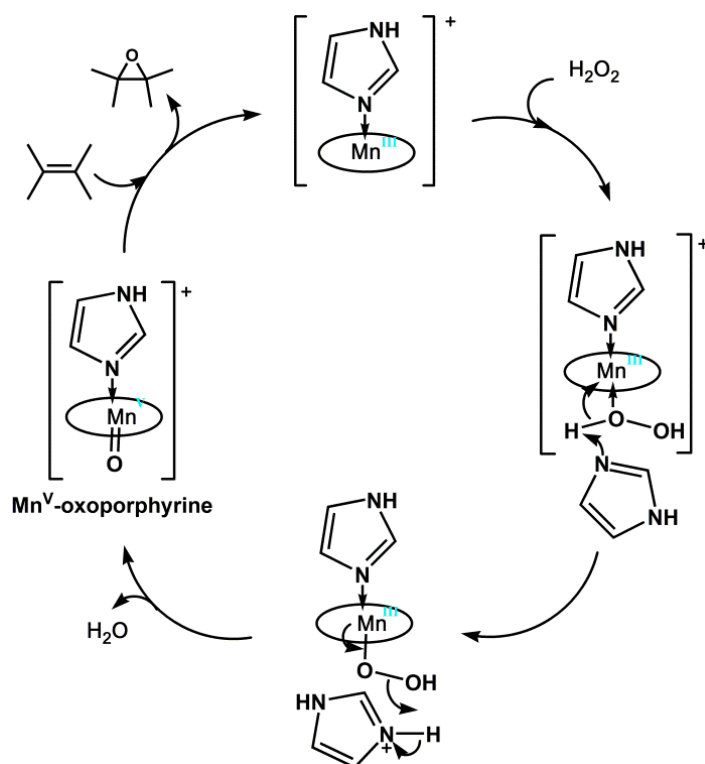


Figure 36 : Mécanisme de l'époxydation par la porphyrine de manganèse en présence de H_2O_2 (d'après D. Mansuy et coll.)²⁵⁹

Comme indiqué dans la **Figure 36**, l'époxydation d'oléfines par des porphyrines de métaux de transition a besoin d'un additif, l'**imidazole**, qui intervient directement dans le cycle catalytique de la réaction. Le double rôle clé de l'imidazole dans l'oxydation par H_2O_2 a été démontré par D. Mansuy et coll. :^{253,259}

⇒ L'imidazole prend la place de **ligand axial** du complexe permettant au métal de se positionner hors du plan de la porphyrine. Il est alors plus accessible pour l'attaque du peroxyde d'hydrogène.

⇒ L'imidazole intervient également comme un **catalyseur acido-basique** en facilitant le clivage hétérolytique de la liaison O–O du peroxyde d'hydrogène.

D'autres additifs on également été testés comme l'acétate d'ammonium ou des dérivés de pyridine associée à des acides carboxyliques.^{260,261}

Entrée	Catalyseur	Co-catalyseur	Activateur	Rendement (%)
1	Mn(TPP)OAc	imidazole	aucun	< 1
2	Mn(TPP)OAc	aucun	NaHCO_3	5
3	aucun	imidazole	NaHCO_3	15
4	aucun	aucun	NaHCO_3	3
5	Mn(TPP)OAc	imidazole	NaHCO_3	43

Conditions expérimentales : catalyseur (1,4 μmol), cyclooctène (1,0 mmol), CH_3CN (3 mL), imidazole (14 μmol), NaHCO_3 (0,07 mmol), H_2O_2 (5,0 mmol), temps de réaction (5 h) à température ambiante.

Tableau 7 : Etudes préliminaires pour l'oxydation de cyclooctène par H_2O_2

En 2010, H. H. Monfared et coll. ont travaillé sur l'optimisation de la réaction d'époxydation du cyclooctène par la tétraphénylporphyrine de manganèse Mn(TPP)OAc en présence de peroxyde d'hydrogène.²⁶² Dans les résultats préliminaires de cette étude, on remarque que la conversion en époxyde augmente légèrement en remplaçant l'imidazole par le bicarbonate de sodium (5% d'époxyde, **Tableau 7, Entrée 2**). Le rendement en oxyde de cyclooctène passe à 15% avec H_2O_2 en l'absence de métalloporphyrine (**Tableau 7, Entrée 3**) mais l'utilisation de NaHCO_3 seul conduit à de faibles taux de conversion (**Tableau 7, Entrée 4**). Les meilleurs résultats sont obtenus en combinant les trois espèces Mn(TPP)OAc/imidazole/ NaHCO_3 (43%, **Tableau 7, Entrée 5**), respectivement introduites en tant que catalyseur, co-catalyseur et activateur de la réaction. On remarque que la réaction d'époxydation du cyclooctène réalisée dans ces conditions est **complètement sélective**, en faveur de l'époxyde correspondant. A partir de ces résultats, le système a été optimisé à l'aide d'un plan d'expériences dit de « Taguchi ».²⁶³ H. H. Monfared et coll. ont ainsi montré

que les conditions optimales pour l'époxydation de 1 mmol de cyclooctène de départ étaient : **14 μ moles d'imidazole, 1,4 μ moles de Mn(TPP)OAc, 0,53 mmole de NaHCO₃, 10 mmoles de H₂O₂, l'acétonitrile pendant 4 h de réaction.**

Dans ces conditions l'époxydation du cyclooctène, du cyclohexène et de l' α -méthylstyrène a conduit respectivement à 100%, 85% et 93% de taux de conversion en époxydes. De façon générale, les oléfines cycliques testées ont atteint des rendements variant de 80% à 100% pour des sélectivités de 87% à 100%. H. H. Monfared et coll. ont également étudié les effets de l'anion porté par le catalyseur et ceux de la concentration en substrat (**Tableau 8**). Ces résultats montrent essentiellement que Mn(TPP)OAc conduit à de meilleurs résultats que Mn(TPP)Cl. Les auteurs expliquent ces différences de rendements par la faible basicité du chlorure par rapport à celle de l'ion acétate.

Catalyseur	Quantité de cyclooctène (mmol) ^a	Rendement en époxyde (%)	Temps de réaction (h)	TON ^b
Mn(TPP)OAc	1	100	3	714
Mn(TPP)OAc	2	86	5	1229
Mn(TPP)OAc	5	85	5	3036
Mn(TPP)OAc	10	60 (65) ^c	2 (5)	4286 (4663) ^c
Mn(TPP)Cl	1	93 (100) ^c	3 (5)	664
Mn(TPP)Cl	2	87	5	1243
Mn(TPP)Cl	10	67 (67) ^c	2 (5)	4786

^a Conditions expérimentales : catalyseur (1,4 μ mol), cyclooctène, CH₃CN (3 mL), imidazole (14 μ mol), NaHCO₃ (0,53 mmol), H₂O₂ (5,0 mmol), t.a.

^b Nombre de turn-over = [époxyde]/[catalyseur].

^c Les résultats entre parenthèses correspondent aux résultats après 5 h de réaction.

Tableau 8 : Effets de la nature de l'anion du catalyseur et de la concentration en cyclooctène sur l'époxydation par H₂O₂

En conclusion, les auteurs proposent que les deux facteurs les plus influents de l'époxydation d'oléfines par ce système métalloporphyrine/imidazole/NaHCO₃ sont la nature du solvant et la concentration en imidazole mise en jeu. Le bicarbonate de sodium stabiliserait H₂O₂, évitant ainsi sa dégradation par formation de l'anion peroxocarbonate HCO₄⁻, en améliorant son clivage hétérolytique. L'espèce oxydante suspectée est l'oxomanganèse(V) intermédiaire. Nos premières études sur la réaction d'époxydation d'oléfines se sont tout d'abord basées sur ces résultats. La substitution de l'acétonitrile par un solvant moins toxique et le recyclage du catalyseur sont considérés comme une priorité.

V.2.4. Catalyse par des métalloporphyrines chirales

L'étude de l'époxydation asymétrique d'oléfines représente depuis de nombreuses années un challenge en synthèse organique. Ainsi, les complexes de sels de manganèse ont généré de bonnes énantiosélectivités pour des 1,2-*cis* alcènes et un certain nombre d'oléfines tri- et tétrasubstituées.^{264,265,266} Cependant, ces sels présentaient souvent une certaine fragilité face à l'oxydation. De plus, le développement de catalyseurs hautement sélectifs pour l'époxydation d'oléfines terminales est longtemps resté un échec pour les chimistes. M. Beller et coll. obtiennent un rendement de 94% et un excès énantiomérique de 28% pour un dérivé du styrène avec des diamines chirales de fer.²⁶⁷

J. P. Collman et E. Rose ont présenté en 1999 un nouveau catalyseur très efficace pour l'époxydation de dérivés du styrène et d'alcènes terminaux non-conjugués, basé sur une porphyrine chirale de fer.²⁶⁸ Cette porphyrine a été synthétisée en deux étapes avec un rendement de 53% à partir de l' $\alpha\alpha\beta\beta$ -tétrakis(aminophényl)porphyrine, notée **$\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP** (Figure 37), obtenue par condensation et oxydation à partir du pyrrole et de l'*ortho*-nitrobenzaldéhyde. Cette $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP est obtenue par réduction de la tétrakis(*ortho*-nitrophenyl)porphyrine base libre ($H_2T_{NO_2}PP$) par des sels d'étain en milieu acide.²⁶⁹ Cette étape conduit à un mélange de quatre atropoisomères : $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ obtenus en proportion statistique 1/2/4/1 au dessus de 40°C en solution. Ainsi, après avoir isolé l'atropoisomère $\alpha\alpha\beta\beta$ par colonne chromatographique, la porphyrine base libre est agitée en présence d'une base avec $FeBr_2$ pour obtenir la porphyrine métallé **$Fe(\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})Br$** . Le greffage à haute dilution de deux anses binaphtyles fraîchement préparées conduit à la métalloporphyrine chirale de J. P. Collman et E. Rose, notée de manière simplifiée **$Fe(bis\text{-binaphtyl-}\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})Cl$** .

A l'aide de cette porphyrine chirale de fer, l'époxydation du styrène par PhIO dans le dichlorométhane est obtenue avec un rendement isolé de 89% et un excès énantiomérique de 75% en faveur de la configuration (*S*) de l'oxyde de styrène. Les styrènes substitués par un groupement fluor et chlore ont conduit à l'époxyde correspondant avec respectivement 75% et 85% de rendements et 88% et 74% d'*ee* dans les mêmes conditions.

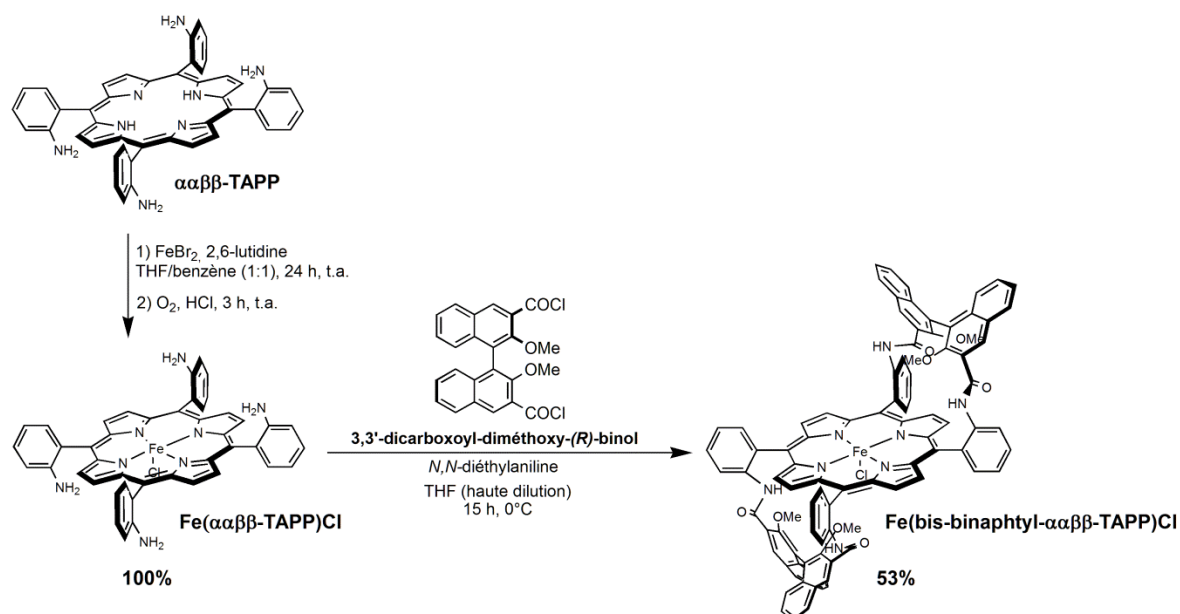


Figure 37 : Synthèse de la porphyrine chirale $\text{Fe}(\text{bis-binaphthyl-}\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$

Plus tard, E. Rose et coll. ont développé le même type de porphyrines chirales en ajoutant des substituants sur les anses binaphtyles. Les excellents *ee* obtenus pour différents dérivés du styrène sont regroupés dans le [Tableau 9](#).²⁴¹ Une revue d'E. Rose et coll. présente les avancées en matière d'époxydation énantiosélective d'oléfines catalysée par des métalloporphyrines chirales.²⁴¹

Entrée	Substrat	Rendement (%)	<i>ee</i> (%)	Configuration
1	styrène	96	97	(<i>R</i>)
2	pentafluorostyrène	80	96	(<i>R</i>)
3	3-fluorostyrène	87	93	(<i>R</i>)
4	3-chlorostyrène	90	88	(<i>R</i>)
5	3-nitrostyrène	84	90	(<i>R</i>)
6	4-chlorostyrène	75	84	(<i>R</i>)

Conditions expérimentales : catalyseur/PhIO/oléfine = 1 :1000 :10000, CH_2Cl_2 , -5°C.

Tableau 9 : Epoxydation asymétrique de dérivés du styrène avec une porphyrine de fer chirale²⁴⁰

En 2009, un groupe chinois a étudié l'effet des interactions π - π et l'effet stérique pour l'époxydation d'oléfines avec le même type de porphyrines de fer à anses binaphtyles.²⁷⁰

En résumé, l'utilisation des métalloporphyrines s'est beaucoup développée en catalyse asymétrique à partir des années 2000, puisqu'elles ont permis de synthétiser des époxydes à haute valeur ajoutée avec de bons rendements et de bons excès énantiomériques.

V.3. Méthode d'époxydation à l'aide du peroxyde activé par le bicarbonate

Dans la littérature, des travaux décrivent l'oxydation de molécules organiques en présence de H_2O_2 et en l'absence de catalyseur métallique. Les résultats montrent qu'il est possible de former des acides peroxydicarboxyliques réactifs à partir d'acides carboxyliques,²²¹ de générer des acides peroxydicarboxyliques à partir de l'acétonitrile (oxydation de Payne)²⁷¹ ou encore d'utiliser des perborates ou des percarbonates de sodium en solution fortement basique.²⁷² Pourtant, chacun de ces systèmes est souvent toxique et conduit à la formation de sous-produits organiques et/ou leurs conditions acido-basiques sont responsables de la décomposition de l'époxyde produit en diol.

Le groupe de D. E. Richardson a examiné des techniques d'oxydation par le **peroxymonocarbonate**, noté HCO_4^- , à travers des réactions d'oxydation de la méthionine, de sulfures en sulfoxydes et en sulfones ainsi que de différentes protéines.²⁷³ En effet, H_2O_2 et HCO_3^- ont des potentiels d'oxydation assez proches, respectivement de 1,80 V/ENH et 1,77 V/ENH.²⁷⁴



Les auteurs ont mis en œuvre une réaction d'époxydation d'alcènes par méthode d'activation à l'aide du peroxyde d'hydrogène par le bicarbonate, nommée « **méthode BAP** » pour l'anglais « *Bicarbonate-Activated Peroxyde* ». Réalisée à pH neutre, elle permet d'éviter la formation de diols.

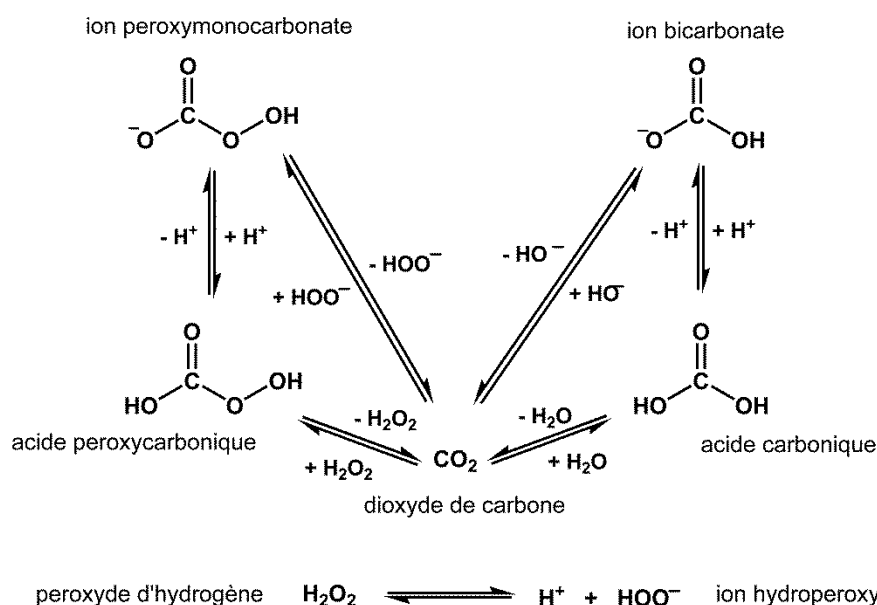
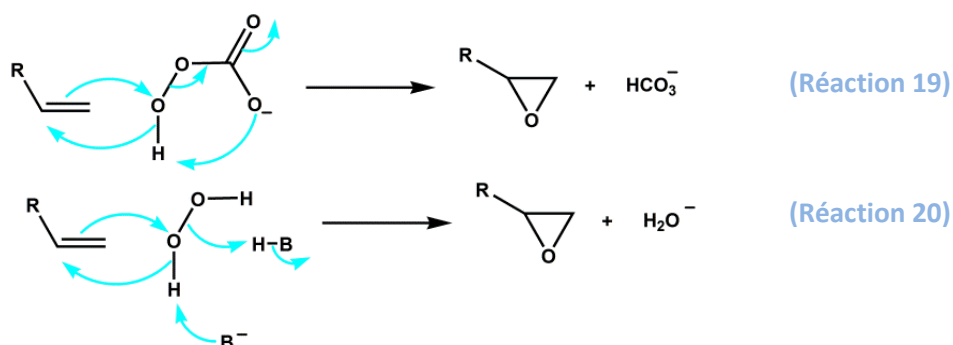


Figure 38 : Voies de formation de l'ion peroxydicarbonate (d'après D. E. Richardson et coll.)²⁷⁵

Dans la méthode BAP, l'espèce active oxydante de la réaction, l'ion peroxymonocarbonate est formé avec un temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'environ 5 min (Réaction 18), probablement par perhydratation du CO_2 . En effet, le schéma de la Figure 38 montre une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le dioxyde de carbone.²⁷⁵ L'étude des constantes de vitesse et d'acidité des équilibres mises en jeu lors de la formation de l'ion peroxymonocarbonate permet de déterminer les conditions expérimentales du milieu réactionnel afin de favoriser sa production. Ainsi, l'efficacité catalytique maximale de la méthode BAP a été déterminée pour un pH compris entre 7 et 9. Ce pH est intimement lié à la concentration en NaHCO_3 nécessaire dans le milieu réactionnel. D. E. Richardson et coll. ont réussi à époxyder sélectivement plusieurs alcènes hydrosolubles à 25°C avec de bons rendements (Tableau 10).²⁷⁶



Dans le mécanisme de la réaction d'époxydation proposé, selon si l'oxydant est H_2O_2 ou NaHCO_3^- , le groupe partant est différent. Ainsi, l'oxydation par le peroxymonocarbonate conduit à la formation de l'époxyde avec un départ de bicarbonate (Réaction 19) alors qu'avec le peroxyde d'hydrogène une molécule d'eau est libérée (Réaction 20). La différence de pK_A du bicarbonate (10,3) et de l'eau (14) explique que le peroxymonocarbonate est plus réactif que le peroxyde d'hydrogène lors de la réaction d'époxydation.²⁷⁴ K. Burgess et coll. ont développé la méthode BAP en présence de manganèse(II) pour catalyser des réactions d'époxydation d'alcènes activés, de stéréochimie Z et E.²⁷⁷ Deux hypothèses de mécanismes ont alors été proposées :

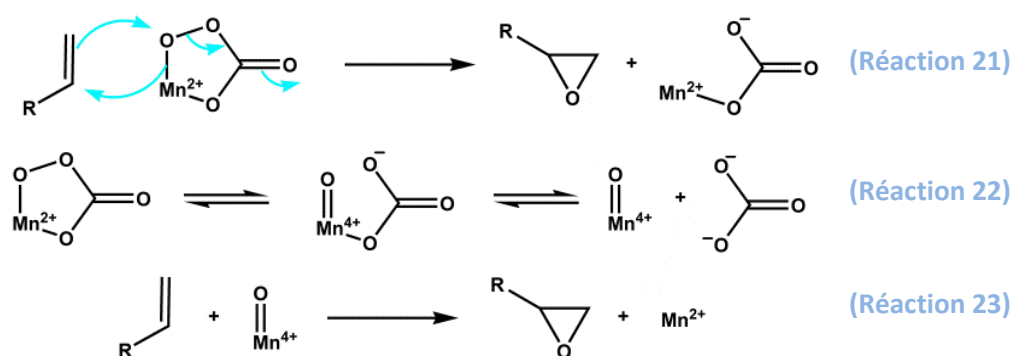
⇒ La première suggère que le peroxymonocarbonate se lie au métal pour devenir meilleur oxydant (Réaction 21).

⇒ La seconde propose que le peroxymonocarbonate oxyde le manganèse(II) en manganèse(III) ou en manganèse(IV) pour former un oxyde de manganèse (Réaction 22) qui deviendrait l'oxydant de la réaction (Réaction 23).

Entrée	Substrat	Proportions alcène : H ₂ O ₂ : HCO ₃ ⁻	Temps de réaction (h)	Taux de conversion (%)	Produits formés (%)
1		1 : 1,5 : 10	15	> 99	époxyde (90) diol (5)
2		1 : 3 : 10	4	95	époxyde (>99)
3		1 : 1,5 : 10	3	70	époxyde (>99)
4		1 : 6 : 20	24	78	époxyde (97)
5		1 : 6 : 20	24	40	époxyde (70) diol (20)
6		1 : 6 : 20	24	80	époxyde (45) diol (45)

Conditions expérimentales : 25°C, eau, [NaHCO₃] = 1 M

Tableau 10 : Epoxydation d'alcènes hydrosolubles par la méthode BAP



K. Burgess et coll. ont optimisé la réaction d'époxydation par la méthode BAP avec MnSO₄ en tant que co-catalyseur pour différents alcènes.²⁷⁸ La quantité de H₂O₂ nécessaire a été optimisée à 10 équivalents par rapport au substrat. De même, le pourcentage molaire en catalyseur le plus efficace a été établi à 0,01 par rapport à l'alcène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 11**. Ainsi, avec la méthode BAP en présence de sels de manganèse(II), l'époxydation du cyclohexène, du cyclooctène et du styrène a conduit respectivement à des rendements isolés en époxyde de 84%, 67% et 83%. Ces substrats ont d'ailleurs été des modèles de choix dans nos travaux pour la réaction d'époxydation que nous avons développée. L'un des inconvénients de la méthode proposée par K. Burgess et coll. réside dans l'utilisation du **diméthylformamide (DMF)** en tant que solvant, possédant un haut point d'ébullition (153°C) et étant relativement toxique par rapport à d'autres solvants organiques.²⁷⁹

Entrée	Substrat	Produit	Rendement (%)
1			98
2			78
3			84
4			67
5			83

 Tableau 11 : Epoxydation d'alcènes par la méthode BAP associée à MnSO_4

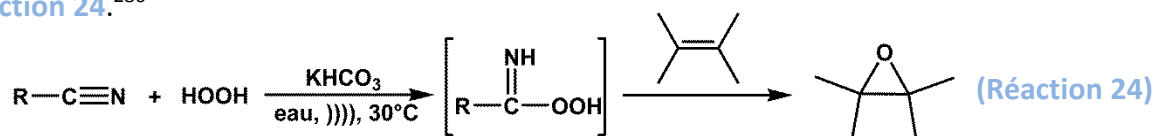
V.4. Réactions d'époxydation réalisées sous ultrasons

La littérature rapporte quelques exemples d'époxydation d'oléfines réalisées sous ultrasons. P. Zhang et coll. ont mis au point un réacteur ultrasonore (à une fréquence de 40 kHz et une intensité ultrasonore de $0,65 \text{ W.cm}^{-2}$) pour l'époxydation du cyclohexène en présence d'oxygène moléculaire.²⁸⁰ Après 3 h d'irradiation, l'oxyde de cyclohexène est obtenu avec un taux de conversion de 86%. En 2009, H. Jin et coll. ont développé une méthode d'époxydation efficace de chalcones avec du peroxyde d'hydrogène-urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O_2) sous ultrasons dans un mélange éthanol/eau et catalysée par NaOH ; plusieurs fréquences ont été étudiées (28, 40 et 100 kHz avec une puissance électrique de 100 W) pour obtenir des rendements compris entre 78% et 93% en 15 min d'irradiation.²⁸¹ L'époxydation d'acides gras par l'acide *m*-chloroperbenzoïque a également été effectuée sous ultrasons démontrant que, dans les conditions utilisées, le solvant organique peut être remplacé par l'eau grâce à la formation d'une émulsion.²⁸²

Des exemples de réactions d'époxydation sonocatalytiques à l'aide de H_2O_2 comme oxydant ont également été donnés. Ainsi, H. Salavati et coll. ont proposé l'oxydation d'alcènes par du vanadium immobilisé sur des nanoparticules de TiO_2 ²⁸³ ou sur des nanotubes de carbone en présence de H_2O_2 , dans l'acétonitrile et sous ultrasons.²⁸⁴ Cette méthode permet de réutiliser plusieurs fois le catalyseur immobilisé. En 20 h, les rendements en oxydes de cyclohexène, de cyclooctène et de styrène sont respectivement de 70%, 78% et 43% pour des sélectivités de 85%, 96% et 49%. Les ultrasons permettent dans ce cas d'augmenter les taux de conversion et de diminuer les temps de réaction.

En 2007, M.-L. Wang et coll. ont présenté l'époxydation sonochimique du 1,7-octadiène catalysée par des sels d'ammonium quaternaires en présence d'acide phosphotungstique et de peroxyde d'hydrogène.²⁸⁵ L'étude cinétique du milieu biphasique solvant organique/eau montre l'obtention de 97% et 100% de rendement en époxyde, à des fréquences de 28 kHz et 40 kHz (à 20 W électriques) respectivement. L'étude a mis en évidence les effets de la température, du temps de réaction, du pH, de la nature et du volume du solvant et de la quantité de catalyseur sur les rendements en époxyde obtenus.

L'époxydation du cyclohexène par une combinaison H_2O_2 /nitrile a permis à F. L. Braghiroli et coll. d'obtenir 75% d'époxyde dans le trichloroacétonitrile après 2 h de sonication (30°C, 38 kHz, 120 W). Les auteurs ont mis en évidence un mécanisme d'oxydation par l'espèce intermédiaire formée, l'acide peroxycarboximidique, selon la **Réaction 24**.²⁸⁶



Un dernier exemple rapporte l'utilisation de tétraphénylporphyrines sulfonées de manganèse supportées sur de l'amberlite lors de l'époxydation d'alcènes par du périodate de sodium sous ultrasons.²⁸⁷ Dans ces conditions, la sonication du cyclohexène et du cyclooctène a permis d'obtenir 91% et 67% de rendement en époxyde dans l'acétonitrile.

V.5. Réactions d'époxydation réalisées en milieu liquide ionique

L'époxydation d'alcènes, en série racémique et énantiosélective, a été largement étudiée dans les liquides ioniques ces dernières années. Selon le substrat utilisé et les conditions réactionnelles, les composés α,β -carbonyles insaturés ont été oxydés avec H_2O_2 dans le BMImBF₄ et le BMImPF₆ en quelques minutes dans des conditions douces, catalysées par de la soude et sans produits d'hydrolyse observés.^{288,289} La possibilité d'extraire ces produits avec du CO_2 supercritique a été démontrée, mais pour de faibles volumes (0,5 mL).^{290,291} S. Chandrasekhar et coll. ont réalisé la première époxydation de Corey-Chaykovsky dans le BMImPF₆ en présence de $\text{Me}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ et de KOH, à température ambiante avec des rendements compris entre 77% et 95% selon les substrats étudiés. Le LI a été recyclé jusqu'à cinq fois.²⁹²

Le méthyltrioxorhénium (**MTO**) a été très largement utilisé comme catalyseur pour l'époxydation d'oléfines.²⁹³ Dans les solvants conventionnels, l'addition d'acide est nécessaire pour stabiliser le complexe actif, menant parfois à l'ouverture de l'époxyde, alors qu'il n'est généralement pas nécessaire dans les LI, utilisés en tant que solvants. Ainsi, G. S. Owens et coll. ont obtenu sélectivement 95% de conversion en époxyde à partir du cyclooctène et du cyclohexène, en présence de peroxyde d'hydrogène-urée après 8 h de réaction.²⁹⁴ La pureté du LI est une condition importante pour éviter que les bromures n'entrent en compétition avec l'alcène et s'oxydent en ions hypobromites. Le catalyseur semble stable dans le LI mais aucun essai de recyclage n'a été rapporté dans cette étude.

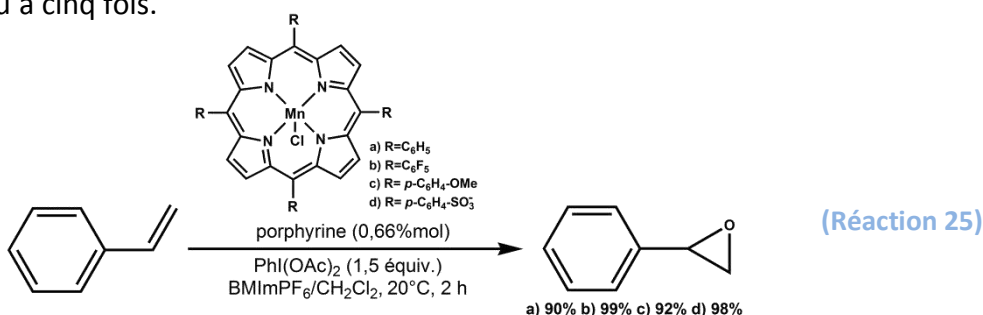
Plusieurs liquides ioniques ont été testés dans l'époxydation du cyclooctène en présence du complexe de dioxomolybdène(VI) et du *tert*-butylperoxyde d'hydrogène.^{295,296} Le meilleur rendement est obtenu dans le BMImNTf₂, avec 96% d'oxyde de cyclooctène obtenu après 30 h de réaction à 55°C.²⁹⁷

K. Yamaguchi et coll. ont rapporté une époxydation racémique d'oléfines en présence de H₂O₂ et d'un catalyseur de peroxotungstate, $[\{W(=O)(O_2)_2(H_2O)\}_2(\mu-O)]^{2-}$, supporté sur de la silice modifiée par un liquide ionique. Les taux de conversion obtenus dans ces conditions sont comparables à ceux observés en conditions homogènes.²⁹⁸

En 2003, K.-H. Tong et coll. ont développé une réaction d'époxydation d'alcènes lipophiles catalysée par la combinaison MnSO₄/Me₄NHCO₃ en présence de H₂O₂ dans le BMImBF₄.²⁹⁹ Les époxydes du styrène, du cyclooctène et de l' α -pinène ont été obtenus après 2 h de réaction avec des taux de conversion respectivement de 99%, 53% et 53%. Le mécanisme montre la formation *in situ* de l'ion peroxymonocarbonate à partir du bicarbonate d'ammonium et du peroxyde d'hydrogène. Le système catalytique a été recyclé jusqu'à 10 fois sans perte d'activité. Pourtant, l'addition d'oxydant et de catalyseurs entre les expériences de recyclage, ne permet pas de conclure quant à son efficacité globale. En 2010, à partir du même système catalytique, K.-P. Ho et coll. ont démontré que les LI à base du cation pyrrolidinium étaient plus résistants que les imidazolium et les pipéridinium face à l'oxydation. Cependant, cette étude a été menée uniquement avec l'anion C₁₂H₂₅SO₄⁻.³⁰⁰

Les métalloporphyrines ont également été utilisées dans l'époxydation du styrène, dans une solution homogène BMImPF₆/CH₂Cl₂ (**Réaction 25**).^{301,302} La présence de porphyrines de manganèse et de PhI(OAc)₂ conduit à la formation de l'époxyde souhaité avec d'excellents

taux de conversion et de très bonnes sélectivités. Cette méthode permet le recyclage du catalyseur jusqu'à cinq fois.



En 2002, K. A. Srinivas et coll. ont présenté une réaction d'époxydation d'alcènes par H_2O_2 catalysée par une porphyrine de fer(III) dans un LI de première génération, le BMImBr, utilisé comme solvant.³⁰³ Dans cette étude, une porphyrine hydrosoluble, la tétrakis(2',6'-dichloro-3'-sulfonatophényl)porphyrine de fer, notée $\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{TPPS}_4)$, est utilisée dans un système biphasique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ pour l'époxydation du cyclohexène, du cyclooctène et du styrène. Ainsi, comme indiqué dans le **Tableau 12**, les rendements obtenus sont compris entre 42% et 81%. Le catalyseur est recyclé à cinq reprises montrant une légère perte d'activité. La réaction n'est néanmoins pas très sélective et plusieurs sous-produits sont détectés.

Entrée	Substrat	Temps (h)	Produit majoritaire	Rendement (%)	TON	Sous-produits
1		4		74	1380	
2		5		70	1230	
3		5		42	640	35% 12%
4		4		81	1350	aucun

^a Conditions expérimentales : catalyseur (1,25 mmol), alcène (125 mmol), H_2O_2 (125 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL), BMImBr (2 mL), t.a.

^b Nombre de turn-over = [époxyde]/[catalyseur].

Tableau 12 : Epoxydation d'alcènes par la méthode BAP associée à MnSO_4

En conclusion, l'efficacité des liquides ioniques utilisés en tant que solvants de réaction pour l'époxydation d'alcènes, en particulier catalysée par des métalloporphyrines, a été démontrée à plusieurs reprises dans la littérature. Cependant, leur recyclabilité et/ou celle du système catalytique ne sont pas, dans la majorité des cas, clairement établis. De plus, le LI

n'est généralement que co-solvant de la réaction, associé à des solvants plus toxiques, comme le dichlorométhane ou l'acétonitrile. Par contre, H.-J. Zhang et coll. ont clairement mis en évidence, grâce à des analyses en spectroscopie UV-Visible, la stabilisation de la porphyrine d'oxomanganèse(V) intermédiaire dans la phase liquide ionique.³⁰⁴ Il faut également noter que quelques exemples d'époxydations énantiosélectives ont été rapportés uniquement à partir de sels de manganèse, de cobalt et de chrome en présence de NaOCl.^{305,306,307}

V.6. Stratégie envisagée

L'accès aux époxydes représente un enjeu important aux niveaux académique et industriel puisqu'ils constituent des intermédiaires très pratiques en synthèse organique. Les réactions d'époxydation, et plus largement, les réactions d'oxydation, font partie des grandes priorités en chimie organique pour les prochaines années. Le respect de la législation de plus en plus sévère au regard de l'environnement et de la santé impose aux industriels des efforts considérables pour utiliser des procédés et des synthèses plus respectueuses des principes d'Anastas et Warner.⁷ C'est donc dans ce contexte environnemental que nous avons réalisé ces travaux de recherche. Ainsi, chacune des étapes de ces travaux a été guidée par les douze principes de la chimie verte, en particulier en termes de réduction de la toxicité, de la limitation des solvants, d'économie d'énergie et d'efficacité de réaction. Dans la même optique, nous avons choisi de nous limiter à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (30%) comme oxydant.

A partir des travaux de la littérature, et en particulier de ceux réalisés sous ultrasons et en milieu liquide ionique, nous avons choisi de porter notre étude sur leur combinaison pour des réactions organiques et spécifiquement pour la réaction d'époxydation. Les phénomènes mis en jeu par les ultrasons et les liquides ioniques, encore peu connus des chimistes, a nécessité la plus grande rigueur tout au long de ces travaux, notamment grâce à des expériences de contrôle et de référence. Notre attachement à interpréter les mécanismes et les phénomènes mis en jeu dans nos conditions nous ont parfois conduits à des études plus fondamentales. Ainsi, sur la base de ces cinq premiers chapitres, nous avons optimisé la synthèse de liquides ioniques, étudié différents systèmes ultrasonores, mis au point des réactions d'époxydation et enfin étudié le plus précisément possible la combinaison liquides ioniques/ultrasons.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et Discussions - CHAPITRE 6

Optimisation de la synthèse des liquides ioniques sélectionnés

- VI.1. Sélection et synthèse de liquides ioniques pour l'étude
 - VI.1.1. Choix des liquides ioniques
 - VI.1.2. Synthèse classique et purification
 - VI.1.3. Propriétés et caractérisation
- VI.2. Optimisation des paramètres de la synthèse
 - VI.2.1. Choix du solvant de réaction
 - VI.2.2. Optimisation des quantités de réactifs
 - VI.2.3. Cinétique de réaction
 - VI.2.4. Facteurs environnementaux
 - VI.2.5. Mise au point de la synthèse de quantités supérieures à 100 g
- VI.3. Voie de synthèse impliquant un LI à base d'un anion iodure
 - VI.3.1. A partir d'iodoalcane
 - VI.3.2. Voie de synthèse impliquant NaI
- VI.4. Méthodes d'activation non conventionnelles pour la synthèse de LI
 - VI.4.1. Utilisation des micro-ondes
 - VI.4.2. Utilisation des ultrasons
- VI.5. Conclusion

Comme le **chapitre 3** de ce manuscrit l'a largement mis en évidence, les liquides ioniques présentent un réel intérêt depuis plusieurs années, tout particulièrement en synthèse organique. Les propriétés uniques de ces espèces composées d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou non en font d'ailleurs des solvants de choix dans de nombreuses réactions chimiques. La synthèse des liquides ioniques de seconde génération est obtenue en deux étapes ; la quaternarisation d'un hétéroatome par substitution nucléophile de type 2 (S_N2) est généralement suivie d'une métathèse anionique. Ce chapitre présentera les différentes optimisations mises en œuvre dans la synthèse des liquides ioniques sélectionnés en tant que solvants pour notre étude.

VI.1. Sélection et synthèse de liquides ioniques pour l'étude

VI.1.1. Choix des liquides ioniques

Dans notre étude, les liquides ioniques jouent le rôle de solvant et/ou catalyseur dans des réactions d'oxydation. C'est pourquoi nous avons sélectionné principalement les LI comportant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure NTf_2^- , utilisés de plus en plus dans la littérature pour leurs propriétés physico-chimiques intéressantes et leurs stabilités. Au début de ces recherches de doctorat, cet anion était utilisé au laboratoire LCME en électrochimie en tant qu'électrolyte pour l'électrodéposition de métaux. Ainsi, ces LI à base de l'anion NTf_2^- , qui présentent une grande stabilité à l'air et à l'eau, peuvent être manipulés dans des conditions ambiantes et ne nécessitent pas l'utilisation d'une boîte à gants. De plus, étant hydrophobes, ils permettent de travailler avec des systèmes biphasiques. Ces LI possèdent également des fenêtres électrochimiques très larges par rapport à leurs homologues ($> 4 \text{ V}$) ; cet aspect est notamment important pour l'étude de réactions d'oxydation dans ce type de solvant. Enfin, des propriétés intéressantes comme l'hydrophobie/hydrophilie et la viscosité sont clairement modulables et ajustables en changeant la nature du cation et la chaîne alkyle latérale de ces liquides ioniques.

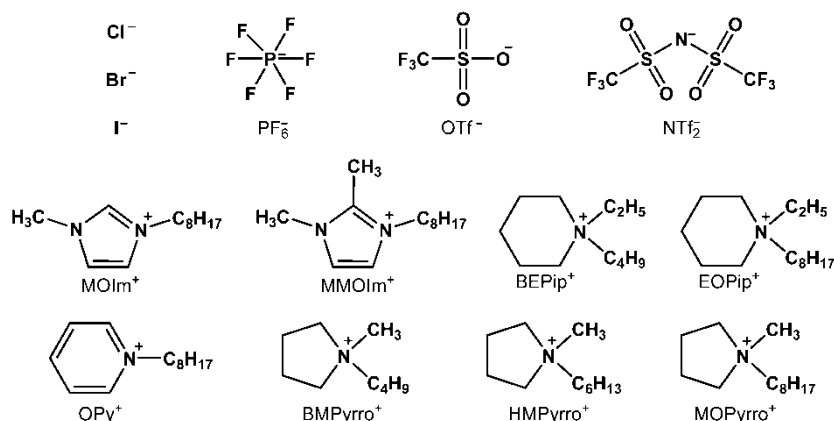


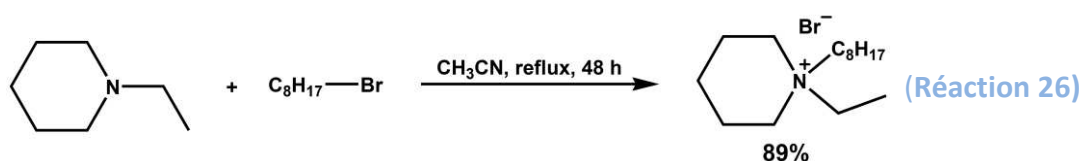
Figure 39 : Formules chimiques et abréviations des principaux liquides ioniques sélectionnés

Afin d'identifier les paramètres intervenants au cours de nos réactions chimiques, nous avons choisi à la fois des LI aromatiques (à base de cations imidazolium et pyridinium) et non aromatiques (à base de cations pyrrolidinium et piperidinium). Les chaînes latérales sélectionnées étaient des butyles, des hexyles et principalement des octyles. D'autres anions ont également été testés afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, comme les ions triflates (OTf^-) ou encore les ions hexafluorophosphates (PF_6^-). Bien entendu, l'étude a également porté sur l'optimisation de la synthèse des LI halogénés de première

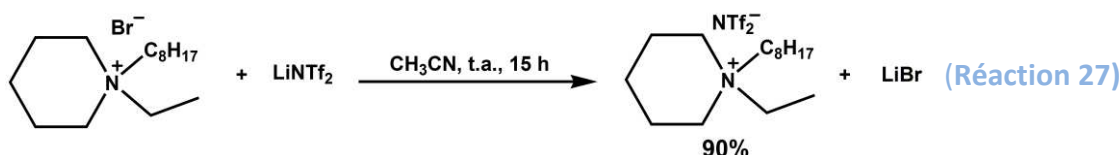
génération, à base d'anions bromure et iodure. La **Figure 39** indique les principaux anions et cations considérés dans notre étude avec les abréviations utilisées dans la suite de ce manuscrit pour les désigner.

VI.1.2. Synthèse classique et purification

Les principales stratégies de synthèse de liquides ioniques rapportées dans la littérature ont été décrites dans le **chapitre 3** de ce manuscrit, à partir de la page 57. Généralement, la première étape est réalisée au reflux de solvants toxiques tels que le dichlorométhane ou l'acétonitrile et nécessite des temps de réaction assez longs (jusqu'à plusieurs jours dans certains cas) pour obtenir de bons rendements (> 85%). La seconde étape, la métathèse anionique, est effectuée le plus souvent à température ambiante dans des solvants organiques ou dans l'eau. Les étapes de purification sont essentiellement des lavages par extraction liquide/liquide ou par filtration, suivis d'un séchage sous vide. Ces traitements dépendent énormément de la nature du liquide ionique synthétisé. La coloration due aux impuretés est typiquement éliminée par l'action d'un adsorbant tel que le charbon activé. Toutes les synthèses de LI ont d'abord été reproduites à partir des données de la littérature.



A partir de protocoles expérimentaux utilisés au laboratoire, la synthèse de l'EOPipBr a été réalisée au reflux de l'acétonitrile pendant 48 h à partir d'un excès d'éthylpipéridine (1,3 équivalents) par rapport au bromooctane (1 équivalent). Après évaporation du solvant, l'EOPipBr a été lavé successivement trois fois avec l'acétate d'éthyle, une fois avec l'éther diéthylique et une fois avec le cyclohexane afin de retirer les impuretés colorées formées au cours de la réaction. Il a ensuite été séché sous vide (3 h à 50°C sous une pression réduite de 2 mbar) pour obtenir un solide blanc hygroscopique avec un rendement de 89% (**Réaction 26**). L'étape de métathèse est réalisée dans l'acétonitrile pendant une nuit sous agitation magnétique en présence de LiNTf₂ et est suivie de la filtration du LiBr formé puis de lavages avec un mélange dichlorométhane/eau afin de retirer les traces de sels restantes. Enfin, le LI obtenu est séché plusieurs heures sous vide pour obtenir l'EOPipNTf₂ avec un rendement de 90% sur la seconde étape (**Réaction 27**).



Les autres liquides ioniques étudiés sont obtenus à partir du même protocole expérimental, avec des rendements globaux de l'ordre de 80% à 90%.

VI.1.3. Propriétés et caractérisation

Comme nous l'avons déjà décrit plus tôt, les propriétés des LI sont nombreuses et dépendent largement de la paire cation/anion ainsi que de la nature et de la longueur de la chaîne latérale. Tous les LI de deuxième génération que nous avons synthétisés sont stables à l'air et sont hydrophobes. Ils forment donc deux phases en présence d'eau. Ils possèdent des teneurs en eau plus ou moins importantes, mesurées par la méthode coulométrique de Karl Fisher,³⁰⁸ qui peuvent influencer sur leurs propriétés physico-chimiques. La teneur en eau dans le LI peut être contrôlée par un bullage plus ou moins long d'argon séché sur une cartouche de P_2O_5 .

Entrée	Nature du liquide ionique	Traitement	Teneur en eau (ppm)	Incertitude sur 5 mesures (ppm)
1	EOPIPNTf ₂	séché	65	± 15
1'		ambient	723	± 18
1''		saturé en eau	7201	± 75
2	MOPyrroNTf ₂	séché	39	± 12
2'		ambient	1163	± 18
2''		saturé en eau	9970	± 77
3	MOImNTf ₂	séché	55	± 18
3'		ambient	484	± 26
3''		saturé en eau	11002	± 89

Tableau 13 : Teneurs en eau de liquides ioniques séchés, laissés à l'air ambient (29% d'humidité dans l'air) ou saturés en eau

Le **Tableau 13** présente quelques valeurs mesurées sur des LI séchés par cette méthode pendant 2 h, en contact permanent avec l'air ambient ou saturés en eau. De façon générale, pour la plupart des liquides ioniques étudiés, la teneur en eau est dix fois moins importante après séchage (< 50 ppm) et dix fois plus grande après saturation avec de l'eau (10000 ppm en moyenne), en comparaison aux LI stockés à l'air ambient (500 à 1500 ppm d'eau).

Tous les liquides ioniques synthétisés ont également été caractérisés par des méthodes d'analyses structurales : RMN 1H et ^{13}C , spectroscopies infrarouge et UV-Visible, et spectrométrie de masse (ESI^+ et ESI^-). Les données relatives à ces analyses sont regroupées

dans la partie **Experimental Section**, à la fin de ce manuscrit. D'autres mesures ont également permis de caractériser ces LI : densités et viscosités selon la teneur en eau (**Tableau 14**) et détermination par DSC des capacités calorifiques (voir **chapitre 10**, à partir de la page 183). Les liquides ioniques étudiés sont plus denses que l'eau, leur densité à 20°C étant de l'ordre de 1,2 à 1,4. Les viscosités augmentent selon l'ordre BMPyrroNTf₂, MOImNTf₂, OPyNTf₂, MOPyrroNTf₂ et EOPipNTf₂.

Entrée	Nature du liquide ionique	Densité à 20°C	Viscosité à 20°C		Teneur en eau (ppm)
			dynamique (mPa.s)	cinématique (mm ² .s ⁻¹)	
1	BMPyrroNTf ₂	1,40	97,81	70,01	537 ± 28
2	MOImNTf ₂	1,31	159,12	121,78	483 ± 8
3	OPyNTf ₂	1,33	167,55	126,17	3160 ± 24
4	MOPyrroNTf ₂	1,27	302,29	237,15	1165 ± 14
5	EOPipNTf ₂	1,27	423,29	332,18	721 ± 18

Tableau 14 : Mesures de densités et de viscosités de liquides ioniques en fonction de la teneur en eau

Enfin, la pureté des liquides ioniques a été contrôlée par voltampérométrie cyclique, qui est l'une des méthodes utilisées la plus sensible pour la détection d'impuretés. La **Figure 40** présente une fenêtre électrochimique du MOPyrroNTf₂ d'environ 4,4 V, limitée par l'oxydation du cation à -2,5 V/(AgCl/Ag) et par la réduction de l'anion à +1,9 V/(AgCl/Ag).

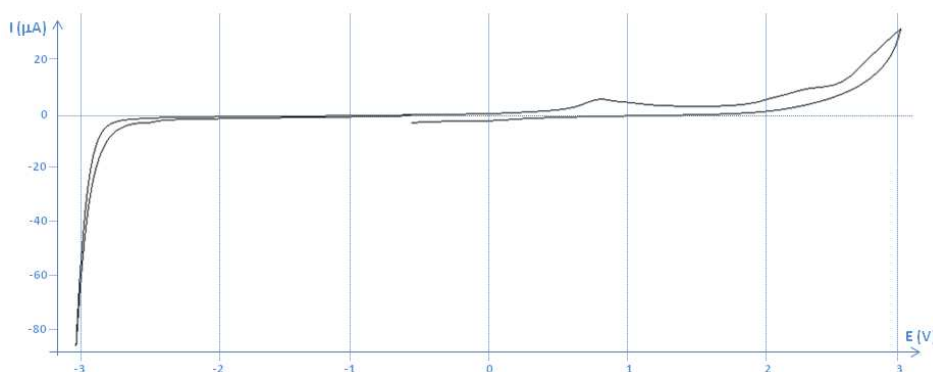


Figure 40 : Fenêtre électrochimique du MOPyrroNTf₂

(Electrode de travail : Pt ; v = 5 mV.s⁻¹ ; T = 60°C ; teneur en eau = 15 ppm ; tension E en volt par rapport à l'électrode AgCl/Ag)

VI.2. Optimisation des paramètres de la synthèse

Les synthèses de LI ont été optimisées en nous appuyant sur trois objectifs principaux :

⇒ rendre les réactions plus éco-compatibles en respectant au maximum les principes de la chimie verte ;

⇒ réduire les temps de réaction et l'énergie consommée tout en augmentant les rendements ;

⇒ optimiser la synthèse sur de plus grandes quantités de réactifs.

VI.2.1. Choix du solvant de réaction

Les meilleurs rendements de synthèse sont souvent obtenus dans l'acétonitrile pour ce type de LI. Ainsi, pour respecter l'échelle environnementale de classification des solvants citée précédemment,²⁷⁹ nous avons privilégié l'utilisation d'alcools et d'acétates, solvants polaires « idéaux » pour la substitution nucléophile S_N2 de l'atome d'azote sur le bromoalcane (**Tableau 15**). Ce **Tableau 15 (Entrées 7, 10 et 13)** montre que l'acétonitrile reste, dans la plupart des cas, le meilleur solvant de réaction, au regard du rendement observé. Cependant, selon le LI synthétisé, l'éthanol et l'acétate d'éthyle peuvent fortement le concurrencer. En effet, pour la synthèse du BMPipBr par exemple, la présence d'éthanol conduit à un très bon rendement de 89% (**Tableau 15, Entrée 5**) alors qu'il est de 96% en présence d'acétonitrile. Un mélange des deux solvants, respectivement en proportion 2:1, conduit à 95% de rendement isolé en BMPipBr (**Tableau 15, Entrée 6**). D'après tous les tests de solvants réalisés, **l'éthanol** a été choisi pour la synthèse du MOImBr, du BMPipBr, de l'EOPipBr et de l'OPyBr et **l'acétate d'éthyle** pour la synthèse du MOPyrroBr.

Tous les LI halogénés synthétisés étant solubles dans l'eau, la métathèse anionique avec l'anion NTf_2^- a été réalisée en milieu aqueux sous agitation magnétique, à température ambiante. Les LI de deuxième génération obtenus après la métathèse anionique étant hydrophobes, ils sont facilement récupérés par décantation, en fin de réaction.

VI.2.2. Optimisation des quantités de réactifs

Dans un but économique et environnemental de réduction des quantités de matière première et de diminution de masse de déchets produits (Principe 1 de la chimie verte, **Annexe 1**, page 231), nous avons optimisé les proportions de solvants et de réactifs nécessaires à la synthèse de LI.

Lors de la première étape de synthèse, l'amine, plus volatile que l'halogénoalcane, est introduite en excès afin de faciliter son élimination en fin de réaction, par simple évaporation. L'excès initial de 40% a été réduit à 15%, sans affecter le rendement de façon significative. Par exemple, dans le **Tableau 15 (Entrée 19)**, la synthèse du MOPyrroNTf₂ dans l'acétate d'éthyle conduit à un rendement de 94% en 15 h dans les proportions 1:1,4 du mélange amine/bromooctane alors qu'il est de 92% lorsque ces proportions sont de 1:1,15. Cet **excès molaire de 15%** a donc été conservé pour la suite des synthèses. Le volume de

solvant utilisé a également été optimisé et les solvants de réaction et de lavage sont généralement recyclés par distillation.

Entrée	Liquide ionique synthétisé	Solvant	Température (°C)	Rendement isolé (%)
1	BMPIPBr	AcOEt	77	20
2		aucun	82	30
3		MeOH	65	48
4		DMF	153	72
5		EtOH	78	89
6		EtOH/MeCN (2:1)	78	95
7		MeCN	82	96
8	EOPiPBr	AcOEt	77	31
9		EtOH	78	78
10		MeCN	82	90
11	OPyBr	AcOEt	77	40
12		EtOH	78	82
13		MeCN	82	89
14	MOImBr	AcOEt	77	31
15		MeCN	82	81
16		EtOH	78	98
17	MOPyrroBr	EtOH	78	10
18		MeCN	82	86
19		AcOEt	77	94

Conditions expérimentales : agitation magnétique, reflux du solvant, 15 h, amine (1 équiv.), bromoalcane (1,4 équiv.).

Tableau 15 : Synthèse de liquides ioniques halogénés dans différents solvants organiques

L'optimisation de l'étape de métathèse anionique a conduit à introduire le liquide ionique halogéné de première génération et le sel de LiNTf₂ en **proportions stœchiométriques**, sans modifier le rendement final de la réaction.

Toutes ces optimisations ont permis de réduire la quantité de déchets produits, avec à l'appui les calculs des facteurs environnementaux comme le facteur E (voir partie VI.2.4).

VI.2.3. Cinétique de réaction

Afin de connaître la durée minimale nécessaire à l'obtention des rendements optimaux, nous avons effectué des études cinétiques sur la première étape de quaternarisation des amines cycliques choisies. Ainsi, la **Figure 41** présente le rendement isolé pour la synthèse du MOPyrroBr obtenu au bout de temps de réaction variables compris entre 1,5 h et 48 h. Un rendement maximum de 92% est atteint après seulement 15 h de réaction. Après cette durée, le liquide ionique jaunit, probablement à cause de la dégradation des réactifs qui n'ont pas réagi. La même étude cinétique a été réalisée pour tous les LI bromés de première

génération sélectionnés ; des rendements de l'ordre de 90% sont obtenus généralement pour **15 h de réaction**.

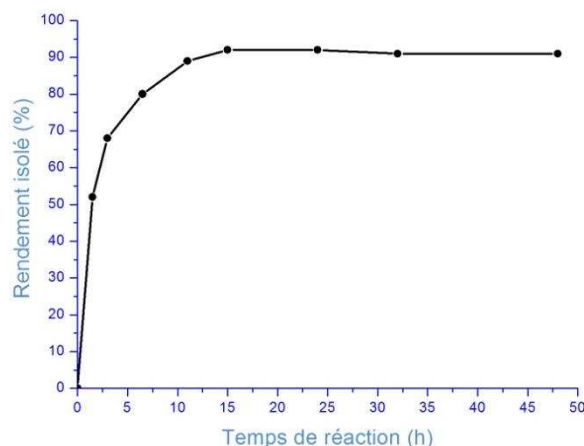


Figure 41 : Suivi cinétique du rendement isolé du MOPyrroNTf₂ en fonction du temps

Conditions expérimentales : 1-méthylpyrrolidine (20,0 mmol, 1,2 équiv.) et 1-bromooctane (16,7 mmol, 1 équiv.) au reflux de l'acétate d'éthyle (15 mL) sous argon. Les rendements isolés sont obtenus après lavage à l'acétate d'éthyle et séchage sous pression réduite.

L'étape de métathèse est beaucoup plus rapide. Les rendements obtenus en seulement **5 h d'agitation magnétique** à température ambiante sont souvent supérieurs à 95%.

VI.2.4. Facteurs environnementaux

Afin d'évaluer l'efficacité de l'optimisation que nous avons réalisée, nous avons signalé les principes de la chimie verte sur lesquels nous nous sommes appuyés. Ainsi, pour l'étape de substitution nucléophile nous avons :

- ⇒ optimisé les quantités de réactifs et de solvants (*Principe 1*)
- ⇒ utilisé l'acétate d'éthyle et l'éthanol comme solvants de réaction (*Principe 5*)
- ⇒ réduit le nombre de lavages en fin de réaction (*Principes 1 et 5*)
- ⇒ diminué le temps de réaction de 48 h à 15 h (*Principe 6*).

Pour l'étape de métathèse anionique, nous avons :

- ⇒ utilisé l'eau comme solvant de réaction (*Principe 5*)
- ⇒ optimisé les quantités de réactifs et de solvants (*Principe 1*)
- ⇒ diminué les volumes de dichlorométhane utilisés pour l'extraction (*Principe 5*).

Pour caractériser ces améliorations en termes de chimie durable, nous avons calculé les facteurs E et les paramètres EcoScale pour ces deux étapes. Les facteurs E des synthèses des LI décrits dans la littérature sont généralement compris entre 8 et 10 pour la première étape et entre 6 et 8 pour la seconde étape.^{129,309} Après nos optimisations, les facteurs E ont été réduits entre 4 et 5 pour la première étape, voire même entre 2 et 3 en recyclant l'acétate

d'éthyle, et entre 5 et 6 pour la métathèse anionique. La quantité de déchets, mis en évidence par le facteur E est la donnée expérimentale la plus utilisée actuellement ; elle a clairement été optimisée dans notre étude. Le recyclage de l'acétate d'éthyle par distillation permet également de réduire considérablement la quantité de déchets. Cette solution n'est actuellement pas envisageable à l'échelle industrielle, car son coût n'est pas compétitif avec celui de l'élimination par incinération des solvants.

Par comparaison, l'EcoScale d'environ 85 pour les deux étapes de synthèse n'est pas amélioré par les optimisations. En effet, ce facteur ne prend pas en compte les quantités de réactifs (voir partie I.3.6., page 29). Cependant, cette valeur est très satisfaisante par rapport à la définition de l'EcoScale et aux valeurs publiées dans la littérature.

Des mesures énergétiques permettent de suivre la consommation électrique lors de ces synthèses. La première étape, effectuée dans un bain d'huile ($P_{\text{elec}} = 600 \text{ W}$ au maximum) consomme entre 0,5 et 1,0 kWh. L'étape de métathèse ne nécessitant qu'un agitateur magnétique, consomme moins de 0,01 kWh. A titre d'information, le tarif de base d'1 kWh s'élève à 0,12 € TTC en 2012 en France.

VI.2.5. Mise au point de la synthèse de quantités supérieures à 100 g

La synthèse des différents LI sélectionnés a été optimisée à partir de quantités de réactifs de l'ordre de 50 mmoles. Il est difficile d'augmenter les volumes réactionnels de ces synthèses, en raison de la formation trop importante d'impuretés colorées, lors de l'étape de quaternarisation. De plus, il peut s'avérer difficile de purifier de trop grosses quantités de liquides ioniques halogénés de première génération par lavage, notamment à cause de leur caractère hygroscopique. Finalement, nous avons mis au point des conditions impliquant jusqu'à 500 mmoles de réactifs de départ, menant à la synthèse de 100 à 150 g de LI à base de l'anion NTf_2^- , avec des rendements équivalents (80% à 90%) et des puretés satisfaisantes.

VI.3. Voie de synthèse impliquant un LI à base d'un anion iodure

VI.3.1. A partir d'iodoalcane

La première étape de la synthèse est souvent plus rapide pour des LI à base d'anions iodures plutôt qu'à base de bromures et de chlorures. Cependant, les iodoalcane sont plus onéreux. Le **Tableau 16 (Entrée 4)** montre que le rendement en EOPIPI est déjà de 86% au bout de 6 h de réaction dans l'éthanol. La métathèse d'un LI à anion iodure suit le même

protocole expérimental qu'avec les LI à anion bromure ou chlorure ; elle est généralement plus rapide. En effet, la capacité nucléofuge se mesure par l'aptitude du groupe partant pouvant accommoder une charge négative. Une corrélation est établie avec la force de l'acide conjugué correspondant : $pK_a(\text{HI}) = -5,2 > pK_a(\text{HBr}) = -5,0 > pK_a(\text{HCl}) = -4,7$. Les bases faibles sont donc plus aptes à accommoder une charge négative et I^- est meilleur nucléofuge que Br^- qui est lui-même meilleur nucléofuge que Cl^- .

Entrée	Nature du liquide ionique	Solvant	Temps de réaction (h)	Rapport méthylpipéridine/halogénoalcane	Rendement (%)
1	EOPIP _{Cl}	EtOH	15	1:1,4	32
2	EOPIP _{Br}	EtOH	15	1:1,4	78
3	EOPIP _I	EtOH	15	1:1,4	93
4	EOPIP _I	EtOH	6	1:1,4	86
5	EOPIP _I	MeCN	15	1:1,4	83
6	EOPIP _I	acétone	15	1:1,4	78

Tableau 16 : Synthèse de liquides ioniques à cation EOPip⁺ et à anion halogénure

VI.3.2. Voie de synthèse impliquant NaI

La substitution nucléophile par des chloroalcane pour la synthèse de LI contenant l'ion chlorure est difficile à réaliser dans nos conditions à cause du faible pouvoir nucléofuge du groupement chlorure (Tableau 16, Entrée 1). Cependant, l'utilisation des chloroalcane est économiquement plus intéressante. Par exemple, les prix au litre du 1-chlorooctane, du 1-bromooctane et du 1-iodooctane sont respectivement de 73 €, 138 € et 318 € (prix arrondis à l'unité, Acros Organics, Juillet 2012). Ces différences de prix représentent donc un enjeu important pour la production de liquides ioniques à grande échelle. Dans ce contexte, la stratégie de notre étude à consister à réaliser une synthèse « one-pot » de LI contenant un anion iodure à partir d'un chlorooctane, en présence de NaI (Figure 42). En effet, après une réaction de Finkelstein³¹⁰ entre le chloroalcane et l'iodure de sodium, la réaction S_N2 de l'iodoalcane formé *in situ* sur l'amine est plus rapide. Le choix du solvant est également important afin de faciliter la précipitation de NaCl et de favoriser la réaction quantitative conduisant à C₈H₁₇I.

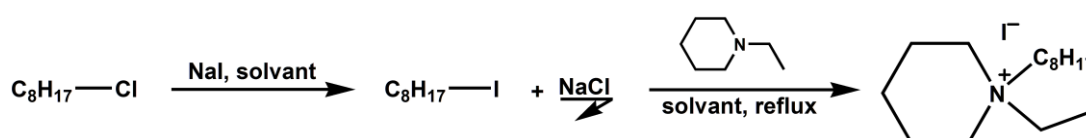


Figure 42 : Stratégie de synthèse de l'EOPiI en présence de NaI

De bons rendements de l'ordre de 65% sont obtenus dans l'éthanol avec 1 équivalent molaire de NaI pour 1 équivalent d'éthylpipéridine et 1,2 équivalents de chlorooctane en 15 h de réaction. Après filtration des sels, un dosage potentiométrique au nitrate d'argent a permis de définir une pureté supérieure à 98% pour l'EOPiPI. La synthèse moins coûteuse de LI à anion iodure à partir de chloroalcane est en cours d'optimisation au laboratoire afin d'obtenir des rendements comparables à ceux obtenus à partir des bromoalcane.

VI.4. Méthodes d'activation non conventionnelles pour la synthèse de LI

M. Deetlefs et K. R. Seddon ont rapporté récemment un bilan des synthèses réalisées sous activations ultrasonore et/ou micro-onde de la littérature.¹³⁷ Ainsi, l'utilisation des micro-ondes permet généralement une diminution du temps de réaction de l'étape de quaternarisation de l'hétéroatome par un halogénoalcane grâce au chauffage à l'intérieur de la solution et la présence de points chauds. Les ultrasons quand à eux sont plutôt utilisés pour l'étape de métathèse anionique, favorisant le transfert de masse. Cependant, ces techniques d'activation conduisent souvent à des LI moins purs et leurs utilisations doivent se justifier par le bilan énergétique de la réaction.

VI.4.1. Utilisation des micro-ondes

Quelques essais de l'étape de quaternarisation ont été réalisés sous activation micro-onde pour la synthèse de liquides ioniques à base de cations imidazolium et pipéridinium. Un mode pulsé a été simulé en imposant à l'appareil des phases d'irradiation et des phases de repos. Ainsi, le temps réel d'irradiation est souvent bien inférieur au temps global de la réaction indiquée. Dans le [Tableau 17 \(Entrées 1 et 2\)](#), la synthèse du MOImBr et du MMOImBr a été réalisée en seulement 16 min en l'absence de solvant avec un rendement de 82% et 84% respectivement. La température atteinte de 110°C entraîne un brunissement rapide du LI nécessitant une purification par lavage plus conséquente. Dans le [Tableau 17 \(Entrée 3\)](#), la synthèse du BEPiPBr dans les mêmes conditions, sans solvant, n'a pas conduit à un taux de conversion suffisamment élevé. Lorsque du solvant est ajouté, c'est l'acétonitrile qui offre les meilleures conditions pour l'obtention de 66% de rendement en BEPiPBr en 1 h à 110°C et seulement 5 min de temps d'irradiation micro-onde. Les rendements obtenus sous micro-ondes, indiqués dans le [Tableau 17 \(Entrée 4\)](#), ne sont pas encore optimaux. Cependant, la consommation énergétique de 0,035 kWh pour 1 h de

réaction sous micro-ondes est un avantage économique et environnemental certain, en comparaison au 1 kWh consommé pour une quaternarisation sous chauffage conventionnel.

Entrée	Nature du liquide ionique	Solvant	Excès en halogénoalcane (%)	Temps total / Temps d'irradiation (min)	Puissance maximale pour chaque séquence (W)	Température moyenne (°C)	Rendement (%)
1	MOImBr	aucun	2	16 / 4	100 puis 75	110	82
2	MMOImBr	aucun	2	16 / 4	100 puis 75	110	84
3	BEPipBr	aucun	80	20 / 2	150 puis 100	110	4
4	BEPipBr	MeCN	40	60 / 5	150 puis 100	110	66
5	BEPipBr	EtOH	40	30 / 3	150 puis 100	110	14
6	EOPipCl	EtOH	20	60 / 5	150 puis 100	110	18

Tableau 17 : Synthèses de liquides ioniques sous micro-ondes

VI.4.2. Utilisation des ultrasons

L'efficacité des ultrasons pour l'étape de métathèse anionique a été évaluée en comparant les résultats avec ceux obtenus en conditions classiques, sous simple agitation magnétique, à température ambiante pendant une nuit. Des LI à cation imidazolium tels que le MOImNTf₂ et le MMOImNTf₂ sont obtenus en seulement 30 min sous ultrasons à partir du MOImBr et du MMOImBr respectivement (Tableau 18, Entrées 1 et 4) ; il faut presque 5 h en conditions silencieuses pour atteindre les mêmes rendements (Tableau 18, Entrées 3 et 6). Par contre pour l'BEPipNTf₂, l'utilisation des ultrasons n'est pas avantageuse puisque les résultats obtenus en 3 h d'irradiation sont comparables à ceux obtenus en conditions silencieuses. Énergétiquement, les ultrasons consomment 0,250 kWh contre 0,005 kWh en conditions silencieuses, soit une consommation 50 fois plus importante.

Entrée	Nature du liquide ionique	Activation	Temps (h)	Rendement (%)
1	MOImNTf ₂))))*	0,5	76
2	MOImNTf ₂	-	0,5	48
3	MOImNTf ₂	-	5	80
4	MMOImNTf ₂))))*	0,5	84
5	MMOImNTf ₂	-	0,5	52
6	MMOImNTf ₂	-	5	89
7	BEPipNTf ₂))))*	1	50
8	BEPipNTf ₂))))*	2,5	75
9	BEPipNTf ₂))))*	3	82
10	BEPipNTf ₂	-	3	89

Conditions expérimentales : liquide ionique à anion bromure (1 équiv.), LiNTf₂ (1 équiv.), eau, t.a.

* Ballon plongé dans un bac à ultrasons (40 kHz, P_{élec} = 35 W, P_{acous} = 5,1 W dans l'eau)

Tableau 18 : Métathèses anioniques en conditions silencieuses et ultrasonores

En conclusion, les résultats obtenus pour la synthèse de LI sous activations micro-ondes et ultrasonores ont montré des améliorations intéressantes en termes de gain de temps et

de consommation énergétique, en particulier pour les LI à cation imidazolium. Il reste cependant difficile de contrôler tous les paramètres expérimentaux des réactions réalisées à l'aide de ces techniques, compromettant ainsi le développement d'une méthode générale de synthèse. Ces études sont actuellement en cours au laboratoire.

VI.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté les LI sélectionnés pour la suite de cette étude, à base de cations imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et pipéridinium en association avec l'anion NTf_2^- qui leur confère une grande stabilité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau, une grande stabilité thermique, une faible viscosité et de nombreuses autres propriétés notables.

Les synthèses de LI ont tout d'abord été réalisées classiquement puis optimisées d'un point de vue environnemental et économique. Ainsi, les différents paramètres des deux étapes de synthèse ont été optimisés en termes de solvant de réaction, de quantité de réactifs, de volume de solvants, de temps de réaction, d'énergie consommée et enfin de passage à plus grande échelle en multipliant les quantités de réactifs par 10. Ces améliorations ont été quantifiées par le calcul de facteurs environnementaux clés, comme le facteur E et le paramètre EcoScale. D'autres voies de synthèse mettant en jeu l'utilisation de NaI ou des méthodes d'activation non conventionnelles sont encore en cours d'optimisation au laboratoire et restent de bonnes pistes d'étude pour l'amélioration de la synthèse des liquides ioniques au niveau du coût de la synthèse et de l'énergie consommée.

Résultats et Discussions - CHAPITRE 7

Caractérisations des systèmes ultrasonores utilisés pour les réactions d'époxydation

VII.1. Présentation du matériel

VII.1.1. Générateur ultrasonore

VII.1.2. Sondes ultrasonores

VII.1.3. Configurations et paramètres expérimentaux de l'étude

VII.2. Puissances électriques des systèmes étudiés

VII.3. Paramètres ultrasonores des systèmes étudiés

VII.3.1. Cas de la sonde B associée au réacteur cup-horn JS-2 (configurations 1 et 1')

VII.3.2. Cas de la sonde A associée au réacteur cup-horn JS-2 (configurations 2 et 2')

VII.3.3. Comparaison des systèmes sonochimiques avec les sondes A et B

VII.3.4. Etude de l'irradiation ultrasonore dans le tube en verre (configurations 3, 4 et 4')

VII.4. Conclusion

Le **chapitre 2** de ce manuscrit a décrit les différents réacteurs utilisés en sonochimie et les nombreux paramètres qui influent sur l'effet des ultrasons au sein du milieu irradié. Afin de réduire les problèmes de reproductibilité des expériences, de contrôler l'homogénéité des irradiations ultrasonores, de mieux connaître les paramètres sonochimiques et de transposer nos expériences à de plus gros volumes, nous avons étudié en détails les différents réacteurs utilisés, à basse fréquence (20 kHz). Ces travaux font l'objet de ce chapitre.

VII.1. Présentation du matériel

VII.1.1. Générateur ultrasonore

Un générateur ultrasonore Sonifier® S-250D (Branson) (Figure 43) de puissance électrique maximale de 200 W, ajustable entre 10% et 70% de cette amplitude maximale a été utilisé. La fréquence f de l'appareil est de 19,850–20,050 kHz, soit une longueur d'onde λ de 17,27–17,44 cm dans l'eau. D'après les informations du constructeur, la consommation électrique augmente avec la viscosité du liquide dans lequel est immergée la sonde. De même, plus le volume de liquide irradié est important, plus l'énergie nécessaire est importante. Afin de comparer tous les résultats obtenus dans différents réacteurs ultrasonores, nous avons choisi de conserver comme unique source ultrasonore ce même générateur pour toutes les expériences. Les réacteurs ont été caractérisés par rapport à l'eau, très utilisée dans la littérature et dont tous les paramètres physico-chimiques sont disponibles.



Figure 43 : Générateur ultrasonore DIGITAL Sonifier® UNITS Modèle S-250D utilisé

VII.1.2. Sondes ultrasonores

Deux types de systèmes ultrasonores à basse fréquence (20 kHz) ont été étudiés : la microsonde conique plongeante et une sonde large adaptée à la configuration cup-horn. La **microsonde conique** en titane, nommée **sonde A** dans la suite de ce manuscrit, possède un diamètre $d_{\text{sonde}} = 3 \text{ mm}$, une surface $S_{\text{sonde}} = 0,28 \text{ cm}^2$ et produit un champ ultrasonore très intense. Elle est principalement adaptée à de faibles volumes, compris entre 1 et 10 mL, et permet une irradiation ultrasonore directe, de haut en bas, dans un réacteur pouvant être thermostaté (Figure 44). La **sonde basse fréquence adaptée à la configuration cup-horn (sonde B)** est beaucoup plus large ($d_{\text{sonde}} = 50 \text{ mm}$) soit une surface $S_{\text{sonde}} = 19,63 \text{ cm}^2$. Cette sonde en titane fixée à la base du réacteur cup-horn permet, quant à elle, une irradiation

ultrasonore de bas en haut. Généralement, cette sonde facilite une irradiation indirecte de tubes plongés dans la solution d'eau irradiée et réfrigérée par circulation d'eau froide (**Figure 45**). La sonde B a été sélectionnée dans cette étude pour deux raisons principales :

- ⇒ Permettre une comparaison avec une sonde haute-fréquence dans la même configuration cup-horn ;
- ⇒ Reproduire une configuration similaire au bac à ultrasons, avec une irradiation indirecte, plus proche de celle utilisable à l'échelle industrielle.

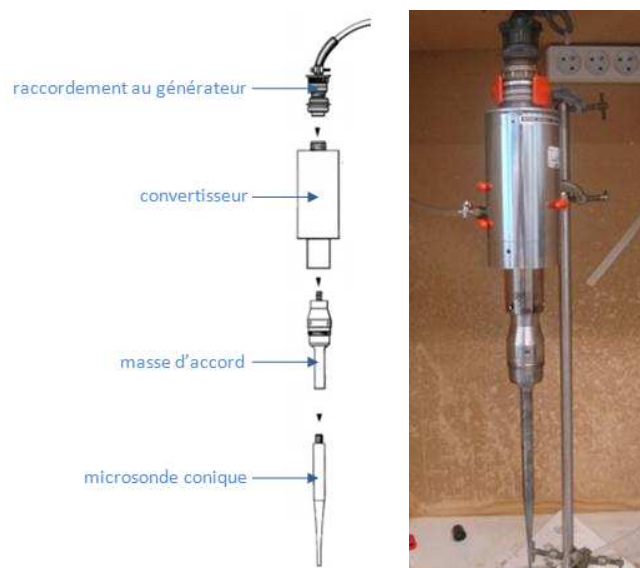


Figure 44 : Microsonde conique plongeante, sonde A

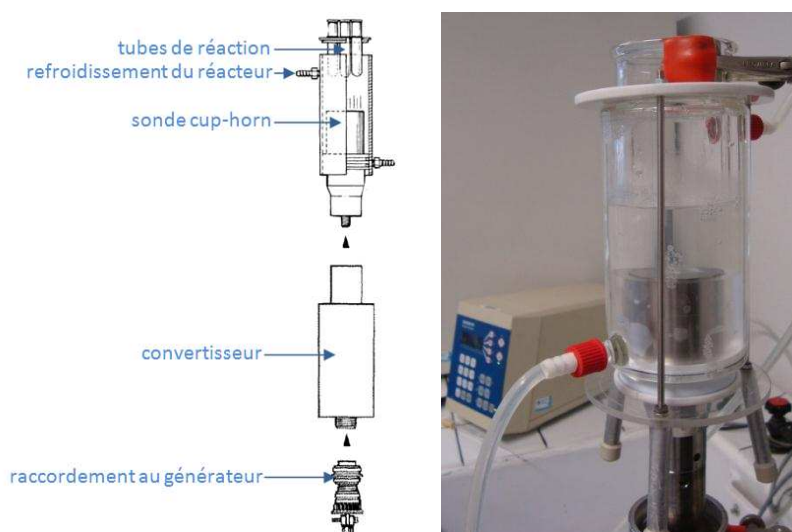


Figure 45 : Sonde basse fréquence à configuration cup-horn, sonde B

Les deux sondes sont refroidies par un flux continu d'air afin d'éviter un échauffement au niveau des céramiques.

VII.1.3. Configurations et paramètres expérimentaux de l'étude

Différents réacteurs ont été étudiés dans nos travaux :

⇒ un **tube en verre** Pyrex® à fond arrondi, d'un diamètre intérieur de 16,0 mm et d'une épaisseur de 1,4 mm. Ce réacteur, accueillant un volume compris entre 3 et 5 mL, a permis de réduire les volumes de liquide ionique utilisés, lors des nombreux essais de mise au point des expériences d'époxydation sous ultrasons. Pour maintenir la température constante, nous avons conçu au laboratoire un réacteur double enveloppe en plastique, qui permet à l'eau de refroidissement de se trouver en contact direct avec le tube en verre à refroidir (**Figure 46**). Ce réacteur, nommé **réacteur JS-1**, permet d'effectuer des expériences sous atmosphère d'argon grâce à l'ajout d'une pièce cylindrique facilitant le passage de la sonde ultrasonore.

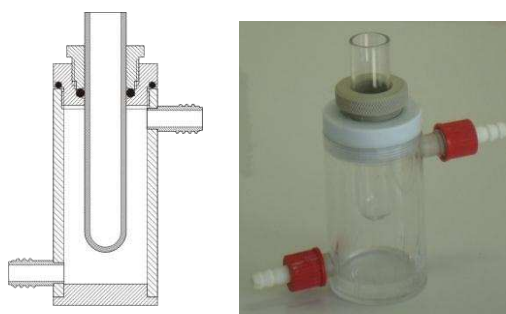


Figure 46 : Schéma et photographie du Réacteur JS-1

⇒ un **réacteur cup-horn en verre modifié (réacteur JS-2)** peut être adapté directement sur la sonde B. Il est également utilisable avec la sonde plongeante A (irradiation de haut en bas) en lui ajustant un fond plat complètement étanche. Ce réacteur permet de caractériser les sondes A et B dans un unique et même réacteur, écartant tous les problèmes liés à sa géométrie (**Figure 47**). Le réacteur JS-2 peut contenir jusqu'à 150 mL de liquide et présente un diamètre intérieur de 60 mm. Sa double enveloppe en verre permet de maintenir une température constante dans le réacteur.

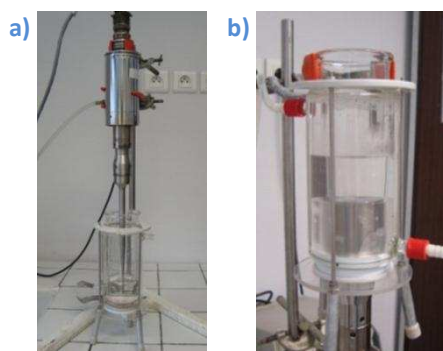


Figure 47 : Réacteur JS-2 adapté (a) sur la sonde A et (b) sur la sonde B






Configuration	Sonde	Réacteur	Volume du réacteur (mL)	Volume total irradié (mL)	Photographie du montage
1	B	JS-2	135	135	
1'	B	JS-2	67,5	67,5	
2	A	JS-2	135	135	
2'	A	JS-2	67,5	67,5	
3	B	tube en verre plongé dans JS-2 (135 mL)	3	138	
4	A	tube en verre sans réfrigérant	3	3	
4'	A	tube en verre plongé dans JS-1 (70 mL)	3	73	

Tableau 19 : Différentes configurations expérimentales étudiées selon le type de sonde, le réacteur et le volume d'eau

A partir de ces deux sondes, de ces trois réacteurs et selon les volumes d'eau pris en compte (3 mL dans le tube en verre / 67,5 mL et 135 mL dans le réacteur JS-2), différentes configurations expérimentales, détaillées dans le **Tableau 19** ont été considérées dans cette étude. Ce tableau différencie le volume de liquide dans le tube en verre et le volume total de liquide du système, c'est-à-dire $\{V_{\text{eau du tube}} + V_{\text{eau dans le réacteur}}\}$.

Pour les mesures calorimétriques, la mesure de la température de l'eau soniquée a été effectuée à l'aide d'une sonde Pt100 nue (**Figure 48b**) reliée à un multimètre qui mesure une résistance en ohm (**Figure 48a**) directement convertible en température en degré Celcius. La sonde présente une résistance de 100,00 Ω à 0°C, 119,40 Ω à 50°C et 138,50 Ω à 100°C. La relation entre la résistance et la température est linéaire sur la gamme de température étudiée (**Figure 48c**). Il est très avantageux d'utiliser une sonde Pt100 plutôt qu'un thermocouple pour sa grande précision (environ 0,1°C près) et son temps de réponse dans l'eau inférieure à la seconde. La sonde Pt100 est placée à la même hauteur, quel que soit le système étudié.



**Figure 48 : a) Multimètre de la Pt100 b) Sonde Pt100
c) Droite de conversion de la résistance en température sur l'intervalle d'étude**

La production de radicaux HO^{\bullet} a été mesurée par dosimétrie à l'iodure de potassium à partir d'une solution de KI à la concentration de 0,1 mol.L⁻¹ pendant 1 h (voir partie II.1.3.4., page 42).⁶⁴ La formation de I_3^- a été suivie par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 355 nm. Chaque expérience a été répétée entre 3 et 5 fois à une température de 25°C, maintenue à l'aide du système de refroidissement, afin que la température ne puisse pas influencer sur la vitesse de formation des radicaux dans ces conditions.

VII.2. Puissances électriques des systèmes étudiés

Les informations sur le matériel ultrasonore à rapporter dans une partie expérimentale concernent d'abord le générateur électrique utilisé. Ainsi, sa marque, le modèle utilisé, la fréquence de travail, la puissance consommée par l'appareil en veille (P_0) et la puissance électrique dédiée directement à la production des ultrasons ($P_{\text{élec}}$) doivent être indiqués. La puissance électrique $P_{\text{élec}}$ correspond au calcul de la différence entre la consommation électrique totale (P_{totale}) mesurée à l'entrée du générateur par un wattmètre (tension U en

volt et intensité électrique I en ampère) et la puissance consommée par l'appareil en veille (appareil allumé, sans irradiations ultrasonores). $P_{\text{élec}}$ est en général la puissance annoncée par le constructeur.

Puissance annoncée par le constructeur (en W)	Configuration 1 (135 mL)				Configuration 1' (67,5 mL)			
	U (en V)	I (en A)	P_{totale} (en W)	$P_{\text{élec}}$ (en W)	U (en V)	I (en A)	P_{totale} (en W)	$P_{\text{élec}}$ (en W)
veille	235	0,317	74,5	-	235	0,317	74,5	-
20	235	0,442	103,9	29,4	235	0,392	92,1	17,6
40	235	0,561	131,8	57,3	235	0,517	121,5	47,0
60	235	0,604	141,9	67,4	235	0,585	137,5	63,0
80	235	0,667	156,7	82,2	235	0,658	154,6	80,1
100	235	0,702	165,0	90,5	235	0,702	165,0	90,5
120	235	0,785	184,5	110,0	235	0,772	181,4	106,9
140	235	0,840	197,4	122,9	235	0,812	190,8	116,3

Tableau 20 : Mesures de puissances électriques pour la sonde B et deux volumes d'eau étudiés

Puissance annoncée par le constructeur (en W)	Configuration 2 (135 mL)				Configuration 2' (67,5 mL)			
	U (en V)	I (en A)	P_{totale} (en W)	$P_{\text{élec}}$ (en W)	U (en V)	I (en A)	P_{totale} (en W)	$P_{\text{élec}}$ (en W)
veille	235	0,317	74,5	-	235	0,317	74,5	-
20	235	0,363	85,3	10,8	235	0,360	84,6	10,1
40	235	0,407	95,6	21,1	235	0,408	95,9	21,4
60	235	0,458	107,6	33,1	235	0,459	107,9	33,4
80	235	0,560	131,6	57,1	235	0,555	130,4	55,9

Tableau 21 : Mesures de puissances électriques pour la sonde A et deux volumes étudiés

Les **Tableaux 20** et **21** présentent les mesures de puissances électriques pour la sonde basse fréquence à configuration cup-horn B et la sonde plongeante A dans le réacteur JS-2 pour deux volumes différents (67,5 et 135 mL). Dans le cas de la sonde B, le volume d'eau contenu dans le réacteur influe sur les puissances électriques mesurées, puisqu'en doublant le volume d'eau l'écart entre les valeurs dépasse de plusieurs fois l'écart-type ($\sigma = 1,3$ W pour $P_{\text{élec}}$). En revanche, dans le cas de la sonde A, la variation du volume d'eau n'a que peu d'effet sur la puissance électrique.

La puissance totale P_{totale} , mesurée à l'entrée du générateur, est également une donnée intéressante pour caractériser un procédé dans son ensemble : elle établit un bilan entre l'énergie entrante dans le procédé et l'énergie sortante. La puissance électrique $P_{\text{élec}}$ quant à elle, permet de mesurer l'efficacité électrique du générateur grâce au rapport de $P_{\text{élec}}$ sur P_{totale} . Ce rendement de puissance électrique est en moyenne de 45% pour la sonde B et de 30% pour la sonde A, mais augmente lorsque la puissance augmente.

En conclusion, la puissance électrique consommée par le générateur est intrinsèque à l'appareil mais dépend fortement du milieu irradié (volume et viscosité) et de la sonde utilisée.

VII.3. Paramètres ultrasonores des systèmes étudiés

VII.3.1. Cas de la sonde B associée au réacteur cup-horn JS-2 (configurations 1 et 1')

Nous avons déterminé les paramètres ultrasonores du système composé de la sonde B et du réacteur JS-2 rempli avec 67,5 mL (configuration 1') puis 135 mL (configuration 1) d'eau. La puissance acoustique a été déterminée par une étude calorimétrique (Figure 49). En effet, le terme $(dT/dt)_{t_0}$ de l'équation de détermination de la puissance acoustique (Equation 16, page 41) correspond à l'élévation de température initiale en fonction du temps dans un réacteur idéalement adiabatique. Pour prendre en compte ce dernier point, on ajoute au coefficient directeur de la pente de montée en température (avant l'arrêt des ultrasons) le coefficient directeur de la pente de refroidissement, en valeur absolue, afin de considérer la perte de chaleur due au réacteur. La masse et la capacité calorifique ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur la gamme 20–80°C) de l'eau dont la densité est de 1,00 sont connues.

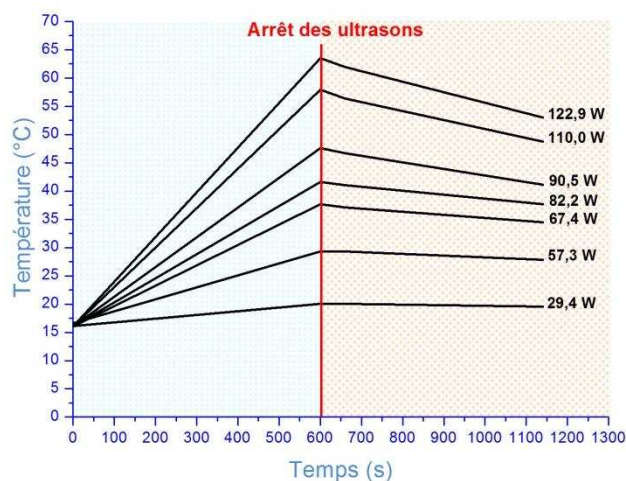




Figure 49 : Etude calorimétrique de la sonde B pour 135 mL d'eau et les différentes puissances électriques correspondantes

Le Tableau 22 présente le bilan des paramètres ultrasonores pour chacun des deux volumes et des quatre puissances étudiés : la puissance acoustique (P_{acous}) calculée à partir de l'Equation 16 (page 41) les puissances électrique et acoustique par unité de volume ($P_{\text{élec.vol}}$ et $P_{\text{acous.vol}}$), l'intensité ultrasonore (I_{US}) donnée par l'Equation 18 (page 41) le rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique

($E_{\text{acous}/\text{élec}}$), les mesures de dosimétrie (vitesse de formation des ions I_3^-) et les calculs des efficacités sonochimiques par rapport à la puissance électrique ($SE_{\text{élec}}$) et par rapport à la puissance acoustique (SE_{acous}) donnés par les **Equations 19** et **20**.

Système étudié	$P_{\text{élec}}$ (W)	d_{sonde} (mm)	P_{acous} (W)	I_{US} (W.cm^{-2})	$E_{\text{acous}}/P_{\text{élec}}$	$[\text{I}_3^-]/\text{tps}$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$qté(\text{I}_3^-)/\text{tps}$ (mol.s^{-1})	$P_{\text{acous.vol}}$ (W.L^{-1})	$P_{\text{élec.vol}}$ (W.L^{-1})	SE_{acous} (mol.J^{-1})	$SE_{\text{élec}}$ (mol.J^{-1})
Config. 1  Sonde B 135 g d'eau	29,4	50	4,9	0,25	17 %	$4,50.10^{-10}$	$6,08.10^{-11}$	36,6	217,8	$1,23.10^{-11}$	$2,07.10^{-12}$
	57,3	50	13,6	0,69	24 %	$3,55.10^{-9}$	$4,79.10^{-10}$	100,7	424,4	$3,52.10^{-11}$	$8,36.10^{-12}$
	67,4	50	21,7	1,11	32 %	$4,12.10^{-9}$	$5,56.10^{-10}$	160,9	499,3	$2,56.10^{-11}$	$8,25.10^{-12}$
	82,2	50	28,2	1,44	34 %	$3,92.10^{-9}$	$5,30.10^{-10}$	209,0	608,9	$1,88.10^{-11}$	$6,45.10^{-12}$
Config. 1'  Sonde B 67,5 g d'eau	17,6	50	3,7	0,19	21 %	$5,52.10^{-10}$	$3,72.10^{-11}$	54,8	260,7	$1,01.10^{-11}$	$2,11.10^{-12}$
	47,0	50	10,2	0,52	22 %	$3,03.10^{-9}$	$2,05.10^{-10}$	150,5	696,3	$2,01.10^{-11}$	$4,36.10^{-12}$
	63,0	50	15,8	0,80	25 %	$4,49.10^{-9}$	$3,03.10^{-10}$	234,1	933,3	$1,92.10^{-11}$	$4,80.10^{-12}$
	80,1	50	25,2	1,28	32 %	$2,64.10^{-9}$	$1,78.10^{-10}$	373,7	1186,7	$7,06.10^{-12}$	$2,22.10^{-12}$

Les écarts-types sont de l'ordre de 0,2–0,5 W pour les puissances acoustiques et de 3.10^{-11} – $4.10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$ pour les vitesses de formation de I_3^-

Tableau 22 : Paramètres sonochimiques pour la sonde B pour deux volumes d'eau et quatre puissances électriques étudiés

Le rendement $E_{\text{acous}/\text{élec}}$ est compris entre 17% et 34%, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des valeurs rapportées dans la littérature pour les ultrasons de basse fréquence. On remarque cependant que plus la puissance de consigne est importante, meilleur est ce rendement. De plus, les rendements pour les deux volumes d'eau étudiés sont très proches ; nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'influence significative du volume sur l'efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie acoustique en utilisant la sonde B et le réacteur cup-horn JS-2. On peut également remarquer que les hauteurs d'eau pour les deux volumes étudiés correspondent à des multiples de $\lambda/4$ (avec $\lambda = 17,27$ – $17,44 \text{ cm}$).

Deux colonnes, particulièrement importantes dans le **Tableau 22** concernent la caractérisation du réacteur sonochimique (voir partie **II.1.3.4.**, page 42) :

⇒ la **vitesse de formation des ions I_3^-** directement liée à la production de radicaux dans le milieu ;

⇒ l'**efficacité sonochimique par rapport à la puissance électrique**, qui caractérise la puissance nécessaire au générateur pour produire les ultrasons avec cette efficacité.

La vitesse de formation des ions I_3^- est en moyenne deux fois plus élevée dans 135 mL d'eau que dans 67,5 mL. Logiquement, lorsque le volume est doublé, deux fois plus de

molécules d'H₂O peuvent se décomposer en radicaux. Pour étudier l'évolution de cette vitesse de formation, nous avons fait d'autres mesures pour trois puissances électriques supérieures, pour la sonde B, en présence de 135 mL d'eau (configuration 1). Les résultats correspondant sont rapportés dans le **Tableau 23**.

Système étudié	P _{élec} (W)	d _{sonde} (mm)	P _{acous} (W)	I _{US} (W.cm ⁻²)	E _{acous} /P _{élec} (W.L ⁻¹)	[I ₃ ⁻]/tps (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	qté(I ₃ ⁻)/tps (mol.s ⁻¹)	P _{acous.vol} (W.L ⁻¹)	P _{élec.vol} (W.L ⁻¹)	SE _{acous} (mol.J ⁻¹)	SE _{élec} (mol.J ⁻¹)
Config. 1 Sonde B 135 g d'eau	90,5	50	38,6	1,97	43 %	7,29.10 ⁻⁹	9,84.10 ⁻¹⁰	285,9	670,4	2,55.10 ⁻¹¹	1,09.10 ⁻¹¹
	110,0	50	46,5	2,37	42 %	7,65.10 ⁻⁹	1,03.10 ⁻⁹	344,4	814,8	2,22.10 ⁻¹¹	9,36.10 ⁻¹²
	122,9	50	57,3	2,92	47 %	3,82.10 ⁻⁹	5,16.10 ⁻¹⁰	424,4	910,4	8,99.10 ⁻¹²	4,20.10 ⁻¹²

Tableau 23 : Paramètres sonochimiques pour la sonde B pour 135 mL d'eau et trois nouvelles puissances électriques étudiées

La **Figure 50** représente les vitesses de formations de I₃⁻ rapportées dans les **Tableaux 22** et **23**. On observe un optimum pour les plus faibles puissances électriques autour de 65 W pour les deux volumes étudiés. A des puissances électriques beaucoup plus grandes, on remarque un optimum important vers 110 W électriques. Ainsi, la **Figure 50** donne des informations importantes sur la puissance nécessaire pour favoriser la production de radicaux. Ce paramètre peut être essentiel pour réaliser une réaction chimique dont le mécanisme fait intervenir les radicaux sous ultrasons.

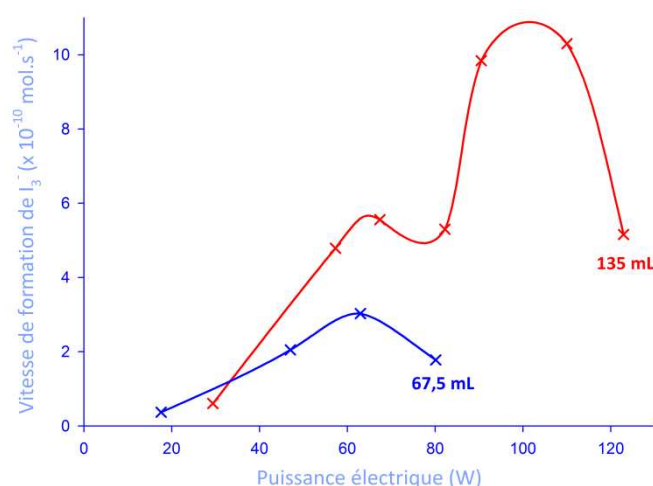


Figure 50 : Vitesse de formation de I₃⁻ en fonction de la puissance électrique pour la sonde B en présence de 67,5 mL et 135 mL d'eau

La **Figure 51** exprime graphiquement les efficacités sonochimiques par rapport aux puissances acoustiques et électriques en fonction du volume irradié et de la puissance électrique étudiée. D'une façon générale, SE_{acous} est de 3 à 6 fois plus importante que SE_{élec}.

De plus, deux puissances électriques semblent encore donner des effets maximaux autour de 65 W et 95 W. Le maximum de SE_{acous} est même clairement identifié pour une puissance électrique de 65 W ; pour le générateur, cette sonde et ce réacteur utilisés, c'est donc à cette puissance électrique que les paramètres ultrasonores sont les plus favorables au regard de la production de radicaux et de la puissance acoustique.

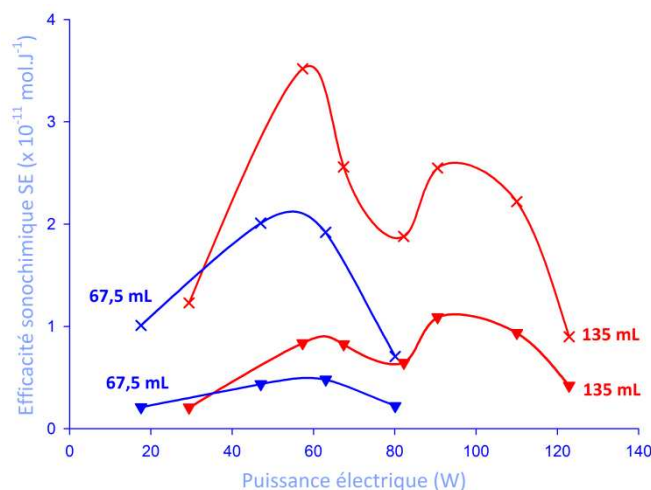




Figure 51 : Efficacité sonochimique (SE_{acous} : \times et SE_{elec} : \blacktriangledown) en fonction de la puissance électrique pour la sonde B en présence de 67,5 mL et 135 mL d'eau (configurations 1 et 1')

VII.3.2. Cas de la sonde A associée au réacteur cup-horn JS-2 (configurations 2 et 2')

De la même façon, nous avons déterminé les paramètres ultrasonores pour la sonde A et le réacteur JS-2 rempli avec 135 mL (configuration 2) et 67,5 mL d'eau (configuration 2'). Les paramètres sonochimiques mesurés et calculés sont regroupés dans le **Tableau 24**.

Système étudié	P _{élec} (W)	d _{sonde} (mm)	P _{acous} (W)	I _{US} (W.cm ⁻²)	E _{acous} /P _{élec} (%)	[I ₃ ⁻]/tps (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	qté(I ₃ ⁻)/tps (mol.s ⁻¹)	P _{acous.vol} (W.L ⁻¹)	P _{élec.vol} (W.L ⁻¹)	SE _{acous} (mol.J ⁻¹)	SE _{elec} (mol.J ⁻¹)
Config. 2  Sonde A 135 g d'eau	10,8	3	3,7	52,7	34 %	5,35.10 ⁻¹¹	7,22.10 ⁻¹²	27,6	80,0	1,94.10 ⁻¹²	6,68.10 ⁻¹³
	21,1	3	9,2	130,2	44 %	2,19.10 ⁻¹⁰	2,96.10 ⁻¹¹	68,1	156,3	3,21.10 ⁻¹²	1,40.10 ⁻¹²
	33,1	3	15,1	214,1	46 %	4,20.10 ⁻¹⁰	5,67.10 ⁻¹¹	112,0	245,2	3,74.10 ⁻¹²	1,71.10 ⁻¹²
	57,1	3	23,0	325,9	40 %	2,88.10 ⁻¹⁰	3,89.10 ⁻¹¹	170,54	423,0	1,69.10 ⁻¹²	6,81.10 ⁻¹³
Config. 2'  Sonde A 67,5 g d'eau	10,1	3	1,6	22,6	16 %	3,22.10 ⁻¹¹	2,17.10 ⁻¹²	23,7	149,6	1,36.10 ⁻¹²	2,14.10 ⁻¹³
	21,4	3	3,8	53,5	18 %	1,93.10 ⁻¹⁰	1,30.10 ⁻¹¹	56,3	317,0	3,43.10 ⁻¹²	6,07.10 ⁻¹³
	33,4	3	8,0	113,4	24 %	4,48.10 ⁻¹⁰	3,02.10 ⁻¹¹	118,5	494,8	3,78.10 ⁻¹²	9,04.10 ⁻¹³
	55,9	3	13,9	197,3	25%	4,28.10 ⁻¹⁰	2,89.10 ⁻¹¹	205,9	828,1	2,08.10 ⁻¹²	5,17.10 ⁻¹³

Les écarts-types sont de l'ordre de 0,2–0,4 W pour les puissances acoustiques et de 4.10⁻¹¹–6.10⁻¹² mol.s⁻¹ pour les vitesses de formation de I₃⁻

Tableau 24 : Paramètres sonochimiques pour la sonde plongeante A pour deux volumes d'eau et quatre puissances électriques étudiés

Comme pour la sonde B, il faut noter que, d'une façon générale, le rendement $E_{\text{acous}/\text{élec}}$ croît avec la puissance électrique. Le rendement $E_{\text{acous}/\text{élec}}$ est en moyenne de 40% quand le volume d'eau est de 135 mL et autour de 20% quand le volume est réduit par deux. Le volume d'eau semble avoir une influence sur la puissance acoustique pour ce type de sonde. En réalité, la position de la sonde au sein du volume d'eau a une réelle importance ici. Dans le cas des 67,5 mL d'eau, le volume n'est pas adapté par rapport au positionnement de la sonde plongeante A. De plus, la microsonde A est plutôt conçue pour de petits volumes puisqu'elle permet de concentrer l'irradiation et présente une forte intensité ultrasonore (voir partie VII.1.2., page 130).

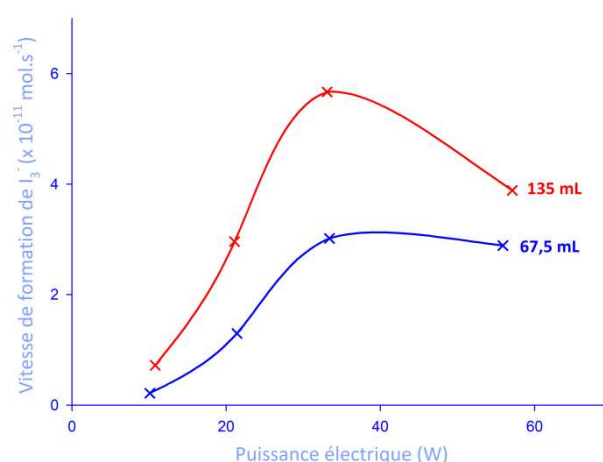


Figure 52 : Vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance électrique pour la sonde plongeante A en présence de 67,5 mL et 135 mL d'eau

La **Figure 52** montre clairement que la vitesse de formation des radicaux est maximale pour une $P_{\text{élec}}$ de 33 W. De nouveau, la vitesse de formation de I_3^- est environ 2 fois plus élevée avec 135 mL d'eau que 67,5 mL.

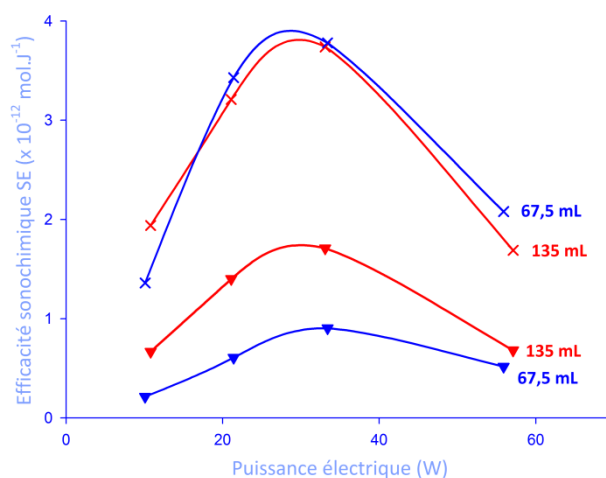


Figure 53 : Efficacités sonochimique (SE_{acous} : x et $SE_{\text{élec}}$: ▼) en fonction de la puissance électrique pour la sonde plongeante A en présence de 67,5 mL et 135 mL d'eau (configurations 2 et 2')

La **Figure 53** présente graphiquement les efficacités sonochimiques en fonction des puissances acoustiques et électriques pour deux volumes irradiés. D'une façon générale, l'efficacité sonochimique SE_{acous} est de 2 à 7 fois plus importante que l'efficacité sonochimique $SE_{\text{élec}}$. De plus, SE_{acous} et $SE_{\text{élec}}$ présentent des valeurs très proches pour un même volume. Le maximum de SE_{acous} est de nouveau clairement identifié pour une puissance électrique de 33 W. Ainsi, pour le matériel utilisé (générateur, réacteur et sonde), c'est à une puissance électrique de 33 W que les paramètres ultrasonores sont les plus favorables au regard de la production de radicaux et de la puissance acoustique.

VII.3.3. Comparaison des systèmes sonochimiques avec les sondes A et B

Les **puissances électriques** sont légèrement plus grandes en utilisant la sonde B. Dans les deux sous-parties précédentes, les différents paramètres sonochimiques ont pu être exprimés en fonction des différentes puissances électriques fixées directement sur le générateur.

La **puissance acoustique**, rapportée à une unité de volume est légèrement plus grande avec la sonde B, dans le réacteur JS-2. En effet, la configuration choisie et le diamètre de la sonde ont clairement une conséquence sur la puissance acoustique mesurée.

Le **rendement** $E_{\text{acous}/\text{élec}}$ reste dans les gammes rapportées dans la littérature pour les systèmes à basse fréquence, entre 25% et 40%.

L'**intensité ultrasonore** de la microsonde plongeante A est environ 170 fois et 230 fois plus importante que celle de la sonde B, pour des volumes d'eau respectifs de 67,5 mL et 135 mL. Cette différence est notable, car la microsonde A est spécifiquement étudiée pour de faibles volumes (10 mL) alors que la sonde B est plutôt adaptée à l'irradiation de volumes plus importants (150 mL). La microsonde A favorisera donc des effets physiques dans des plus petits volumes.

Les expériences de dosimétrie KI ont montré que la **vitesse de formation des radicaux** est environ 10 fois plus importante avec la sonde B. Des réactions favorisées par la production de radicaux HO^\bullet y seront plus efficace qu'avec la sonde plongeante A.

Enfin, l'**efficacité sonochimique** SE_{acous} est beaucoup plus importante pour la sonde basse fréquence à configuration cup-horn B. En effet, elle est de l'ordre de $10^{-11} \text{ mol.J}^{-1}$ alors que la sonde plongeante A présente des efficacités sonochimiques de l'ordre de $10^{-12} \text{ mol.J}^{-1}$ (**Figure 54**). Pour chacune des deux sondes, nous avons déterminé deux puissances

électriques de travail où les effets chimiques des ultrasons seront les plus importants : à 65 W pour la sonde B et à 35 W pour la sonde plongeante A. Les effets physiques devraient être favorisés par la sonde plongeante A dans des volumes réduits, grâce à sa forte intensité.

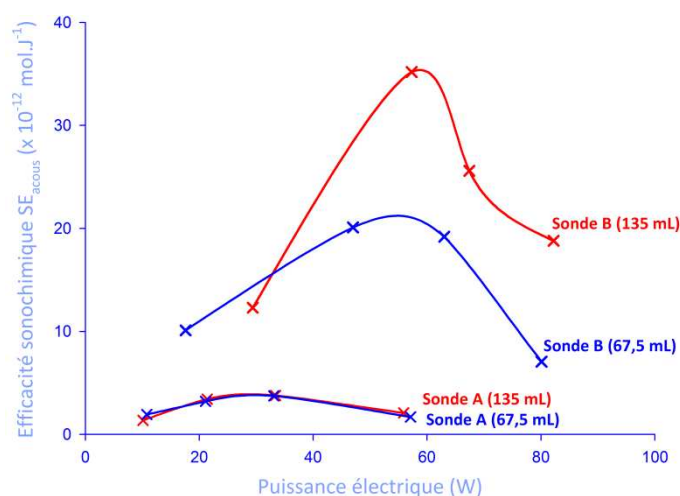


Figure 54 : Efficacités sonochimiques (SE_{acous}) en fonction de la puissance électrique pour la sonde plongeante A et la sonde B en présence de 67,5 mL et 135 mL d'eau

VII.3.4. Etude de l'irradiation ultrasonore dans le tube en verre (configurations 3, 4 et 4')

Pour la mise au point de nos réactions d'époxydation sous ultrasons, nous avons travaillé sur de faibles volumes (< 5 mL) en respectant les notions de chimie verte, et donc en réduisant au maximum la production de déchets chimiques. Afin de caractériser les propriétés sonochimiques de cette réaction, nous avons utilisé un tube en verre à fond arrondi, présenté page 132, en nous plaçant dans les configurations expérimentales 3, 4 et 4' décrites dans le [Tableau 25](#), page 133, à de faibles puissances électriques.

Masse considérée	P_{elec} (W)	d_{sonde} (mm)	P_{acous} (W)	I_{US} (W.cm ⁻²)	E_{acous}/P_{elec}	$[I_3^-]/tps$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$qté(I_3^-)/tps$ (mol.s ⁻¹)	$P_{acous.vol}$ (W.L ⁻¹)	$P_{elec.vol}$ (W.L ⁻¹)	SE_{acous} (mol.J ⁻¹)	SE_{elec} (mol.J ⁻¹)
3 g	29,4	50	0,21	0,011	0,7 %	$2,37.10^{-9}$	$7,11.10^{-12}$	70,0	9800	$3,39.10^{-11}$	$2,41.10^{-13}$
135 g + 3 g	29,4	50	3,2	0,163	11 %	$2,37.10^{-9}$	$7,11.10^{-12}$	23,2	9800	$2,22.10^{-12}$	$2,41.10^{-13}$

Tableau 25: Paramètres sonochimiques pour la sonde B avec 3 mL d'eau dans le tube en verre plongé dans le réacteur JS-2 contenant 135 mL d'eau (configuration 3)

Ainsi, le [Tableau 25](#) présente les paramètres sonochimiques mesurés pour un volume de 3 mL d'eau contenu dans le tube en verre baignant dans le réacteur cup-horn JS-2, rempli de 135 mL d'eau. Les calculs des paramètres sont donnés en fonction de la masse d'eau réellement contenue dans le tube et de masse totale {tube + réacteur}, afin de pouvoir

comparer les valeurs calculées pour une telle irradiation indirecte, configuration similaire au bac à ultrasons.

Les mesures de calorimétrie et de dosimétrie KI ont directement été réalisées dans le tube en verre et représentent la quantité de radicaux réellement formée par le système ultrasonore. L'irradiation étant indirecte, ce n'est pas le cas pour les valeurs de puissances acoustiques. En effet, il faut, dans ce cas, considérer la perte d'énergie dans cette configuration, expliquée par le volume important irradié (135 mL + 3 mL) par rapport au volume étudié (3 mL). De plus, la paroi en verre induit des pertes de chaleur.

Masse considérée	P _{élec} (W)	d _{sonde} (mm)	P _{acous} (W)	I _{US} (W.cm ⁻²)	E _{acous} /P _{élec}	[I ₃]/tps (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	qté(I ₃)/tps (mol.s ⁻¹)	P _{acous.vol} (W.L ⁻¹)	P _{élec.vol} (W.L ⁻¹)	SE _{acous} (mol.J ⁻¹)	SE _{élec} (mol.J ⁻¹)
3 g	10,8	3	2,4	34,0	22 %	3,70.10 ⁻⁹	1,11.10 ⁻¹¹	800,0	3600	4,63.10 ⁻¹²	1,03.10 ⁻¹²

Tableau 26 : Paramètres sonochimiques pour la sonde A directement plongée dans 3 mL d'eau contenus dans le tube en verre (configuration 4)

Lorsqu'on irradie directement les 3 mL d'eau à l'aide de la microsonde A, les résultats présentés dans le **Tableau 26** rapportent plus fidèlement les paramètres sonochimiques réellement obtenus dans le tube en verre (configuration 4). En effet, la sonde plongeant directement dans les 3 mL d'eau, la production de radicaux est 1,5 fois plus importante que dans la configuration 3. La puissance acoustique volumique est également largement supérieure et l'intensité I_{US} est 200 fois plus importante dans ce cas là. Pour une irradiation directe dans un faible volume, il ne sera donc pas nécessaire d'utiliser des puissances électriques plus importantes puisque l'efficacité sonochimique SE_{acous} est déjà du même ordre de grandeur que dans les systèmes étudiés précédemment (configurations 1 et 2).

Masse considérée	P _{élec} (W)	d _{sonde} (mm)	P _{acous} (W)	I _{US} (W.cm ⁻²)	E _{acous} /P _{élec}	[I ₃]/tps (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	qté(I ₃)/tps (mol.s ⁻¹)	P _{acous.vol} (W.L ⁻¹)	P _{élec.vol} (W.L ⁻¹)	SE _{acous} (mol.J ⁻¹)	SE _{élec} (mol.J ⁻¹)
3 g	10,8	3	0,31	4,44	3 %	3,55.10 ⁻⁹	1,07.10 ⁻¹¹	104,7	3600	3,41.10 ⁻¹¹	9,91.10 ⁻¹³

Tableau 27 : Paramètres sonochimiques pour la sonde plongeante A directement dans 3 mL d'eau contenus dans le tube en verre entouré du réacteur JS-1 avec 70 mL d'eau (configuration 4')

Par comparaison, nous avons réalisé la même étude avec le tube en verre plongé dans le réacteur JS-1, une enceinte contenant 70 mL d'eau, et la microsonde A plongeant dans le tube en verre (configuration 4'). Dans ces conditions, la puissance acoustique mesurée est 7 fois plus faible par rapport aux mesures calorimétriques réalisées dans le tube seul (**Tableau 27**). Encore une fois, cette valeur est faussée par l'échange thermique entre le tube

et le réacteur JS-1, provoquant une élévation de la température moins importante dans le tube verre, mais en revanche, un refroidissement plus rapide à l'arrêt des ultrasons. Il est donc difficile de conclure sur les paramètres sonochimiques obtenus dans ces conditions.

Ces trois dernières configurations ont montré que la caractérisation sonochimique des réacteurs de type « bac à ultrasons » avec une irradiation indirecte reste relativement compliquée. En effet, il n'est pas évident de déduire les paramètres liés à l'irradiation du volume étudié, puisque le volume d'eau autour du tube absorbe également l'énergie délivrée par les ultrasons. De plus, la paroi en verre du tube réfléchit une partie des ondes ultrasonores. Enfin, les échanges thermiques entre l'eau étudiée et l'eau du réacteur cup-horn sont difficilement identifiables et quantifiables. Le paramètre sonochimique le plus fiable pour ces trois configurations (3, 4 et 4') est sans doute la vitesse de formation des radicaux, directement mesurée dans le volume étudié. Concernant les mesures de puissance acoustique, il faudra choisir le volume à prendre en compte en fonction de la configuration étudiée.

Système étudié	P _{élec} (W)	d _{sonde} (mm)	P _{acous} (W)	I _{US} (W.cm ⁻²)	E _{acous} /P _{élec}	[I ₃ ⁻]/tps (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	qté(I ₃ ⁻)/tps (mol.s ⁻¹)	P _{acous.vol} (W.L ⁻¹)	P _{élec.vol} (W.L ⁻¹)	SE _{acous} (mol.J ⁻¹)	SE _{élec} (mol.J ⁻¹)
Config. 3 Sonde B (135 g d'eau) + tube 3 mL	67,4	50	0,48	0,025	0,7 %	4,50.10 ⁻⁹	1,35.10 ⁻¹¹	3,5	499,3	2,81.10 ⁻¹¹	2,00.10 ⁻¹³
Config. 4' Sonde A Tube 3 mL	10,8	3	0,31	4,44	3 %	3,55.10 ⁻⁹	1,07.10 ⁻¹¹	104,7	3600	3,41.10 ⁻¹¹	9,91.10 ⁻¹³

Les écarts-types sont de l'ordre de 0,2–0,4 W pour les puissances acoustiques et de 4.10⁻¹¹–6.10⁻¹² mol.s⁻¹ pour les vitesses de formation de I₃⁻.

Tableau 28 : Paramètres sonochimiques pour les configurations 3 et 4' pour deux puissances électriques différentes

Malgré ces difficultés, l'objectif est d'utiliser le dispositif associant la sonde B et le tube en verre plongé dans le réacteur cup-horn, puisqu'il est proche dans sa conception de ce qui pourrait être réalisé à l'échelle semi-industrielle. Le **Tableau 28** présente la comparaison des deux systèmes sonochimiques, avec le tube en verre en tant que réacteur à une puissance électrique de 67,4 W pour la sonde B (configuration 3) et de 10,8 W pour la sonde plongeante A (configuration 4'). Dans ce cas, la quantité de radicaux produite dans le tube en verre et les valeurs de SE_{acous} sont quasiment identiques pour les deux systèmes. Même si l'intensité ultrasonore est largement supérieure dans le cas de la sonde B, nous

conserverons ces deux puissances électriques pour chacun des systèmes afin de comparer les résultats obtenus en tube, avec les deux sondes différentes.

VII.4. Conclusion

En conclusion, cette étude montre l'importance de la détermination des paramètres sonochimiques de différents systèmes ultrasonores dans différentes configurations. En effet, une étude rigoureuse de ces paramètres permet de favoriser les effets physiques ou chimiques dans le réacteur et d'adapter ces conditions spécifiquement à une réaction chimique réalisée sous ultrasons. L'efficacité générale d'un système ultrasonore peut être mesurée à travers les rendements de conversion de l'énergie électrique en énergie acoustique.

La comparaison des configurations cup-horn et sonde plongeante montre que les efficacités sonochimiques sont globalement en faveur du système cup-horn. Dans ce cas, la production de radicaux et la puissance acoustique sont plus importantes que lorsque la microsonde plongeante A est utilisée pour des grands volumes (67,5 mL et 135 mL). Par contre, cette dernière est très efficace pour de faibles volumes (1 à 10 mL) grâce à sa forte intensité ultrasonore.

Le système se rapprochant le plus des bacs à ultrasons, possiblement utilisable à l'échelle industrielle, est un réacteur plus volumineux de type cup-horn, avec la sonde B irradiant de bas en haut. Dans ce cas, nous avons vu que la totalité du liquide doit être prise en compte, l'eau du réacteur absorbant une grande partie de l'énergie délivrée par les ultrasons. Cependant, la dosimétrie réalisée à l'aide de KI permet d'évaluer les effets chimiques des ultrasons dans le récipient plongé dans le réacteur cup-horn ou dans un bac à ultrasons.

Ces études ont permis de caractériser les différents réacteurs ultrasonores utilisés avec l'eau comme solvant. Ces paramètres sonochimiques n'ont cependant encore jamais été déterminés dans les liquides ioniques jusqu'alors. Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, une étude complète des liquides ioniques sous ultrasons sera présentée afin de caractériser les paramètres sonochimiques obtenus dans les liquides ioniques, solvants des réactions d'époxydation étudiées. Il sera également intéressant de confronter les rendements de réactions en fonction des paramètres sonochimiques correspondants.

Résultats et Discussions - CHAPITRE 8

Réactions d'époxydation sous ultrasons en milieu liquide ionique

- VIII.1. Choix des paramètres de l'étude
 - VIII.1.1. Choix de l'oxydant
 - VIII.1.2. Choix des catalyseurs
 - VIII.1.3. Choix des solvants
- VIII.2. Etudes préliminaires
 - VIII.2.1. Catalyse par Fe(TPP)Cl
 - VIII.2.2. Utilisation de la méthode BAP
 - VIII.2.2.1. Méthode BAP en l'absence de métalloporphyrine
 - VIII.2.2.2. Méthode BAP en présence de métalloporphyrine
- VIII.3. Optimisation de l'époxydation de cyclooctène dans MOPyrroNTf₂ sous ultrasons
 - VIII.3.1. Rôle des réactifs
 - VIII.3.2. Cinétique de la réaction et ajouts successifs d'oxydants
 - VIII.3.3. Etude UV-Visible de la métalloporphyrine en phase liquide ionique
- VIII.4. Etude des paramètres de la réaction d'époxydation du cyclooctène
 - VIII.4.1. Effet de la température de la réaction
 - VIII.4.2. Effet du catalyseur
 - VIII.4.3. Méthodes d'activation
 - VIII.4.4. Effet du liquide ionique
 - VIII.4.5. Effet des gaz
- VIII.5. Généralisation de l'étude sur d'autres substrats
- VIII.6. Recyclage du système catalytique
- VIII.7. Conclusion

Le **chapitre 5** a montré l'enjeu de taille que représente la synthèse d'époxydes, intermédiaires clés pour la production de nombreux produits chimiques dans l'industrie. Au regard de la chimie verte et des procédés qui mettent en jeu des peracides ou d'autres oxydants polluants, nous avons étudié l'époxydation d'oléfines par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par un métal à faible toxicité, tel que le manganèse ou le fer, en milieu liquide ionique.

VIII.1. Choix des paramètres de l'étude

Nos premières expériences se sont appuyées sur deux publications concernant l'époxydation d'oléfines en milieu liquide ionique. La première présentait l'époxydation du cyclohexène, du cyclooctène et du styrène par une porphyrine de fer hydrosoluble, $\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{TPPS}_4)$ dans un milieu biphasique $\text{BMImBr}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.³⁰³ Les résultats de cette étude sont discutés dans la partie **V.5.** de ce manuscrit (à partir de la page 183). La seconde rapportait une méthode de recyclage d'une salen de manganèse utilisée pour l'époxydation d'oléfines dans le BMImPF_6 .³⁰² C'est donc à partir de ces travaux que nous avons étudié et choisi les différents paramètres de la réaction d'époxydation que nous voulions optimiser.

VIII.1.1. Choix de l'oxydant

L'oxydant sélectionné pour cette étude est le peroxyde d'hydrogène pour les raisons décrites dans la partie **V.2.1.**, page 94. En résumé, cet oxydant a été choisi pour son importante quantité en oxygène actif, son faible coût et son faible impact environnemental.

VIII.1.2. Choix des catalyseurs

Les catalyseurs développés dans cette étude sont des complexes métalloporphyriniques. Pour des raisons économiques et pratiques, nous nous sommes limités dans un premier temps à la tétraphénylporphyrine (TPP), la plus simple, la plus facile à synthétiser et la moins onéreuse des porphyrines. Les métaux associés, à faible toxicité, sont le fer et le manganèse. Ces TPP ont été synthétisées selon les voies décrites dans la littérature et obtenues avec des rendements comparables. Les conditions expérimentales et les résultats de synthèse sont brièvement rappelés sur la **Figure 55** et développés dans la partie **Experimental Section** de ce manuscrit. Ainsi, les complexes $\text{Fe}(\text{TPP})\text{OAc}/\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ et $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}/\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$ ont été synthétisés avec des rendements globaux de 19,4% et 19,0% respectivement. Les facteurs E calculés sont de l'ordre de 1000 et les paramètres EcoScale sont d'environ 40–50. La synthèse de ces porphyrines n'est donc pas très éco-compatible, notamment en raison des faibles rendements obtenus et de l'étape de purification, consommatrice en dichlorométhane. En effet, les porphyrines sont très peu solubles dans de nombreux solvants excepté le dichlorométhane qui reste le plus efficace. Cependant, les tétraphénylporphyrines sont simples à purifier et ne nécessitent pas autant de solvant de purification en comparaison à d'autres porphyrines plus fonctionnalisées.

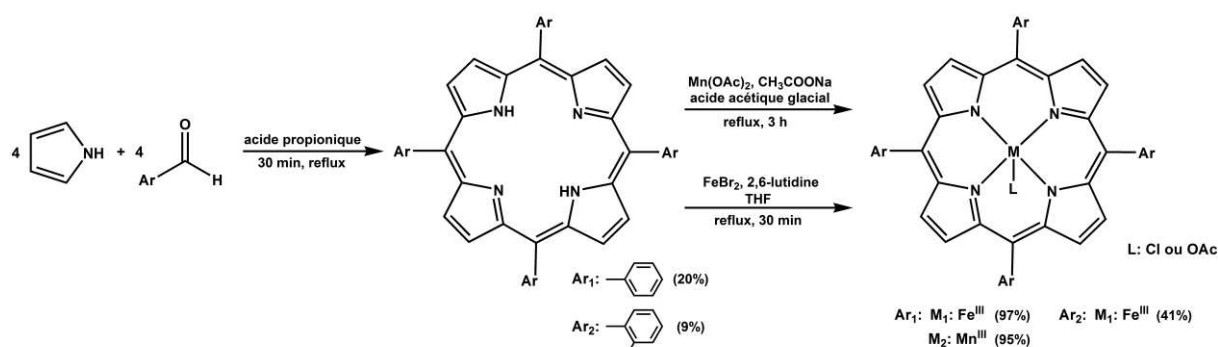


Figure 55 : Synthèse des tétraphénylporphyrines de l'étude

Le complexe $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2\text{PP}})\text{OAc}$, avec un métal appauvri en électrons, a également été synthétisé avec un rendement global de 4% (Figure 55). Il n'a jamais été utilisé jusqu'alors en tant que catalyseur de réactions chimiques en raison de sa très faible solubilité dans la majorité des solvants organiques, y compris dans le dichlorométhane.

Bandes caractéristiques	TPP		Fe(TPP)Cl		Mn(TPP)Cl		Mn(TPP)OAc	
	λ (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Bande de Soret	417	430000	415	74000	478	71700	470	72000
Epaulement	446	-	510	-	528	-	530	-
Bande Q I	514	17800	574	3000	583	6100	575	6200
Bande Q II	549	7600	696	2200	619	7000	610	7000
Bande Q III	590	5400	-	-	-	-	-	-
Bande Q IV	647	5600	-	-	-	-	-	-

Tableau 29 : Longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaire des bandes caractéristiques dans le domaine Visible des tétraphénylporphyrines synthétisées

Les tétraphénylporphyrines synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible, dans le dichlorométhane, à des concentrations de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les mesures de bandes de Soret et de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les bandes Q (Tableau 29).

VIII.1.3. Choix des solvants

Les époxydations d'oléfines sont généralement réalisées dans des solvants organiques toxiques tels que l'acétonitrile ou le dichlorométhane. Les exemples de la littérature utilisant les liquides ioniques en tant que solvant de réaction décrivent l'ajout d'un co-solvant, tel que le dichlorométhane, souvent en proportion majoritaire. De plus, le choix des LI n'y est généralement pas explicité clairement. Enfin, l'utilisation de LI bromés, principalement solides, ne nous a pas semblé judicieuse, car leur stabilité en oxydation est souvent réduite. Les LI à base d'anions PF_6^- et BF_4^- n'ont pas été retenus en raison de la possible libération d'acide fluorhydrique dans le milieu réactionnel, pouvant catalyser la réaction étudiée et

fausser les résultats obtenus. Ces LI ont cependant été synthétisés pour comparer nos résultats à ceux de la littérature. Notre choix s'est donc naturellement porté sur des LI comportant l'anion NTf_2^- , stables à l'air et à l'eau et possédant une large fenêtre électrochimique. Ces conditions facilitent ainsi leur utilisation et simplifient le protocole expérimental. En plus de leur faible viscosité à température ambiante, c'est dans cette famille de LI que les catalyseurs sélectionnés ont présenté la meilleure solubilité ($\text{MOImNTf}_2 < \text{OPyNTf}_2 < \text{EOPipNTf}_2 < \text{BMPyrroNTf}_2 < \text{MOPyrroNTf}_2 \lll \text{MOImPF}_6$). De plus, il est possible de solubiliser ces métalloporphyrines dans de très faibles volumes de MOPyrroNTf_2 relativement facilement, à l'aide d'un bac à ultrasons.

D'après ces tests préliminaires, nous avons sélectionné pour une grande partie de notre étude le liquide ionique MOPyrroNTf_2 . En effet, avec sa faible viscosité ($\eta = 237,15 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et son hydrophobie, il peut établir une interface idéale entre la phase aqueuse (H_2O_2 , 30% dans H_2O) et les phases organiques dans la réaction d'époxydation. De plus, ce choix est en accord avec l'étude de K.-P. Ho et coll. qui ont démontré que les LI à base du cation pyrrolidinium étaient les plus résistants face à l'oxydation, par rapport aux cations imidazolium et pipéridinium.³⁰⁰

L'extraction en fin d'époxydation est réalisée à l'aide d'un mélange éther/cyclohexane, dans des proportions optimisées afin d'extraire l'intégralité de l'alcène n'ayant pas réagi ainsi que l'époxyde formé, sans solubiliser la porphyrine ni le liquide ionique. Les conversions en époxyde ont été essentiellement suivies par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et l'identification de sous-produits, dans le cas de réactions non-sélectives, a été déterminée par spectrométrie de masse (SM). Enfin, les rendements isolés des meilleures expériences ont permis de vérifier l'exactitude des résultats obtenus par analyse CPG.

VIII.2. Etudes préliminaires

VIII.2.1. Catalyse par $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$

A partir des conditions décrites par K. A. Srinivas et coll. concernant l'époxydation du cyclooctène par 1 équivalent molaire de H_2O_2 aqueux et catalysée par un complexe hydrosoluble $\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{TPPS}_4)$, nous avons effectué la réaction avec $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ en tant que catalyseur.³⁰³ Après 5 h d'agitation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{BMImBr}$ (7:3), seulement 2% de

conversion ont été obtenus. Nos conditions réactionnelles étaient cependant différentes car le catalyseur utilisé n'était pas soluble dans l'eau. L'utilisation d'autres LI comme MOImPF₆, MOImNTf₂ ou encore MOPyrroNTf₂ n'a pas mené à des résultats plus concluants. L'utilisation de la même porphyrine métallée par du manganèse, Mn(TPP)Cl, ne permet pas de dépasser les 5% de taux de conversion en époxyde, quel que soit le liquide ionique utilisé ainsi que dans l'acétonitrile, à température ambiante ou en chauffant jusqu'à 60°C.

Nous avons alors repris l'acétonitrile en tant que solvant d'étude, Mn(TPP)Cl en tant que catalyseur et nous avons ajouté une base, l'acétate d'ammonium, comme le suggèrent certains travaux de la littérature.^{253,259} Dans ces conditions, 5% d'époxyde sont obtenus avec 1 équivalent d'oxydant et jusqu'à 15% avec 2 équivalents. Cependant, l'ajout d'oxydant dégrade totalement le catalyseur avant la fin de la réaction. L'utilisation de l'imidazole n'a pas augmenté les rendements de la réaction.

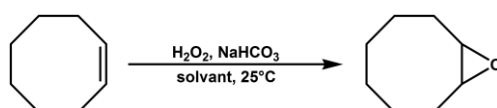
VIII.2.2. Utilisation de la méthode BAP

Au cours de leurs travaux parus en 2010, H. H. Monfared et coll. ont montré l'intérêt d'utiliser la porphyrine métallée Mn(TPP)OAc avec l'imidazole et avec H₂O₂/NaHCO₃ en tant que système oxydant (méthode « Bicarbonate Activated Peroxide », notée BAP, voir partie V.3. page 104).²⁶² A partir d'essais préliminaires réalisés avec 5 équivalents de H₂O₂, les auteurs ont déduit à l'aide d'un plan d'expériences, les conditions optimales de l'époxydation du cyclooctène. Nous nous sommes basés sur ces conditions expérimentales pour notre étude (voir partie V.2.3.2., page 98).

VIII.2.2.1. Méthode BAP en l'absence de métalloporphyrine

Pour étudier l'époxydation catalysée par Mn(TPP)OAc dans les conditions de H. H. Monfared et coll., dans l'acétonitrile et dans MOPyrroNTf₂, nous avons d'abord exploité le système sans porphyrine (**Tableau 30**). Pour augmenter le transfert de masse entre le liquide ionique hydrophobe et faiblement visqueux et la phase aqueuse, nous avons également irradié le mélange réactionnel pendant 1 h sous ultrasons (20 kHz). Les résultats obtenus montrent que, dans des conditions silencieuses, la méthode BAP conduit à la formation sélective de l'époxyde à partir du cyclooctène dans l'acétonitrile avec des rendements modestes, même quand NaHCO₃ est introduit par ajouts successifs (**Tableau 30, Entrée 1**). Le rendement en oxyde de cyclooctène augmente avec le temps de réaction pour atteindre 54% en 5 h (**Tableau 30, Entrée 2**). Lorsque NaHCO₃ n'est pas ajouté à H₂O₂ dans le

milieu réactionnel, aucune réaction n'a lieu. Ces résultats suggèrent que, en accord avec les données de la littérature,²⁷⁵ le peroxyde d'hydrogène activé par le bicarbonate constitue un système d'époxydation efficace du cyclooctène dans l'acétonitrile. Cependant, la réaction est lente. Sous activation ultrasonore, elle reste complètement sélective mais le rendement en époxyde est trois fois moins important, suggérant une désactivation du système BAP (Tableau 30, Entrée 3). En effet, le système BAP étant basé sur la formation *in situ* de l'oxydant actif de la réaction, HCO_4^- à partir de NaHCO_3 et H_2O_2 , les ultrasons limitent la formation de cet oxydant, notamment par dissociation du peroxyde d'hydrogène. Quand le MOPyrroNTf₂ est utilisé en tant que solvant, la conversion en époxyde est quasi nulle, en conditions silencieuses et ultrasonores (Tableau 30, Entrées 4 et 5), montrant le rôle crucial de l'effet de solvant dans cette réaction.



Entrée	Solvant	Méthode d'activation	Temps de réaction (h)	Rendement en époxyde (%) ^a	Sélectivité en époxyde (%)
1	CH ₃ CN	-	1	26 ^b (4 ^d)	100
2	CH ₃ CN	-	5	54 ^b	100
3	CH ₃ CN))))	1	8 ^c	100
4	MOPyrroNTf ₂	-	1	1 ^b (<1 ^d)	100
5	MOPyrroNTf ₂))))	1	3 ^c	>99

^a Rendements mesurés par CPG à partir du cyclooctène de départ.

^b Conditions expérimentales optimisées : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (0,53 équiv.), solvant (3 mL).

^c Conditions expérimentales optimisées : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), solvant (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante A, P_{elec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau).

^d Ajouts successifs de l'oxydant (4 x 0,25 équiv.).

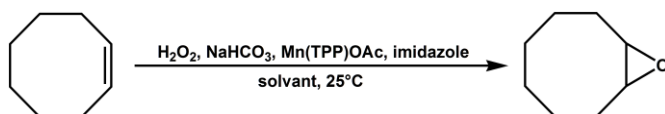
Tableau 30 : Epoxydation du cyclooctène par la méthode BAP

En résumé, les expériences précédentes ont confirmé l'efficacité du système BAP lors de l'époxydation du cyclooctène. En absence de métalloporphyrine, aucune amélioration n'a été apportée en phase LI ou sous activation ultrasonore.

VIII.2.2.2. Méthode BAP en présence de métalloporphyrine

Les mêmes conditions ont été utilisées pour l'étude de la réaction d'époxydation du cyclooctène, en présence d'une quantité catalytique de Mn(TPP)OAc (0,15% molaire) et d'imidazole en tant que base (1,5% molaire). Les tests catalytiques dans l'acétonitrile conduisent dans tous les cas à la dégradation de la métalloporphyrine (Tableau 31, Entrées 1 et 2). Dans ces conditions, les résultats obtenus pour la conversion du cyclooctène

en époxyde sont comparables à ceux obtenus sans ajout du catalyseur, quel que soit le temps de réaction (**Tableau 30, Entrées 1 et 2**).



Entrée	Solvant	Méthode d'activation	Temps de réaction (h)	Rendement en époxyde (%) ^a	Sélectivité en époxyde (%)
1	CH ₃ CN	- ^b	1	34 ^c (5 ^f)	100
2	CH ₃ CN	- ^b	5	54 ^c	100
3	CH ₃ CN))) ^b	1	33 ^d	100
4	MOPyrroNTf ₂	-	5	12 ^c	100
5	MOPyrroNTf ₂)))	1	72 ^d (66 ^f)	>99

^a Rendements mesurés par CPG à partir du cyclooctène de départ.

^b Dégradation du catalyseur.

^c Conditions expérimentales optimisées : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (0,53 équiv.), imidazole (1,5% mol), Mn(TPP)OAc (0,15% mol), solvant (3 mL).

^d Conditions expérimentales optimisées : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), Mn(TPP)OAc (0,15% mol), solvant (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, P_{elec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau).

^e Ajouts successifs de l'oxydant (4 x 0,25 équiv.).

^f Rendement isolé.

Tableau 31 : Epoxydation du cyclooctène en présence de la porphyrine de manganèse

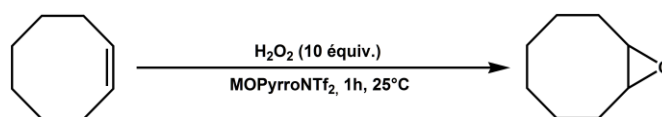
Ces résultats montrent que dans l'acétonitrile, le complexe métallique ne joue aucun rôle dans l'époxydation du cyclooctène car l'espèce active oxydante est l'ion peroxymonocarbonate issu du système BAP. Par contre, sous activation ultrasonore et en présence de métalloporphyrine, le rendement en époxyde atteint 33% (**Tableau 31, Entrée 3**) alors qu'en l'absence de Mn(TPP)OAc, il est limité à 8% (**Tableau 30, Entrée 3**). Cette observation suggère que le mécanisme est différent sous ultrasons, mettant peut-être en jeu un oxydant intermédiaire, tel qu'une espèce oxomanganyle, proposée dans le mécanisme de D. Mansuy et coll. (**Figure 36**, page 99). Cette hypothèse est renforcée par les résultats des expériences réalisées dans le MOPyrroNTf₂ en tant que solvant. En effet, dans le liquide ionique et sous conditions silencieuses, le catalyseur ne se dégrade pas pendant la réaction (pas de changement de couleur), mais le pourcentage de conversion de 12% reste faible après 5 h d'agitation à température ambiante (**Tableau 31, Entrée 4**). Enfin, probablement en améliorant le transfert de masse entre les deux phases, les ultrasons permettent d'obtenir un très bon rendement de 72% en seulement 1 h d'irradiation (**Tableau 31, Entrée 5**). Ce dernier résultat confirme que sous activation ultrasonore l'époxydation ne se produit pas dans les conditions du système BAP et met en valeur le rôle essentiel joué par la métalloporphyrine, protégée de la dégradation dans le liquide ionique.

En résumé, la combinaison liquide ionique/ultrasons conduit à de meilleurs taux de conversion en un temps réduit à 1 h de réaction.

VIII.3. Optimisation de l'époxydation de cyclooctène dans MOPyrroNTf₂ sous ultrasons

Les résultats précédents concernant l'époxydation du cyclooctène dans le MOPyrroNTf₂ sous ultrasons présentent déjà certains paramètres optimisés, par rapport aux différents réactifs employés, à la cinétique de la réaction et à l'effet de protection du complexe organométallique par le MOPyrroNTf₂.

VIII.3.1. Rôle des réactifs



Entrée	Méthode d'activation	NaHCO ₃	Mn(TPP)OAc	Imidazole	Rendement en époxyde (%)
1	-	0,5 équiv.	0,14% mol	1,4% mol	10
2))))	0,5 équiv.	0,14% mol	1,4% mol	52
3	-	-	0,14% mol	1,4% mol	0
4))))	-	0,14% mol	1,4% mol	0
5	-	0,5 équiv.	-	1,4% mol	< 2
6))))	0,5 équiv.	-	1,4% mol	< 2
7	-	0,5 équiv.	0,14% mol	-	< 2
8))))	0,5 équiv.	0,14% mol	-	< 2

Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), MOPyrroNTf₂ (3 mL).

Tableau 32 : Importance des réactifs lors de l'époxydation du cyclooctène en phase liquide ionique

Le rôle essentiel de NaHCO₃, de Mn(TPP)OAc et de l'imidazole dans l'époxydation du cyclooctène a été démontré en phase liquide ionique, sous conditions silencieuses et ultrasonores, en effectuant la réaction successivement en l'absence de chacun d'entre eux (**Tableau 32**). Ainsi, en introduisant d'abord les trois réactifs en une seule fois dès le début de l'expérience, 10% de rendement sont obtenus en conditions silencieuses (**Tableau 32, Entrée 1**) et 52% sous ultrasons (**Tableau 32, Entrée 2**). L'amélioration attribuée aux ultrasons, probablement par augmentation du transfert de masse, est clairement démontrée ici. La réaction n'ayant pas lieu en l'absence de bicarbonate de sodium, la formation de l'espèce oxydante peroxymonocarbonate HCO₄⁻ semble indispensable (**Tableau 32, Entrées 3 et 4**). NaHCO₃ peut également jouer le rôle de base, puisque la méthode BAP n'est efficace qu'à un pH optimal compris entre 7 et 9.²⁷⁵ En effet, le pH ne dépasse pas 9 dans ces conditions de réaction.

Sans le catalyseur, seules des traces d'époxyde sont mises en évidence, mettant en avant le rôle important de la métalloporphyrine dans le mécanisme réactionnel de cette époxydation (**Tableau 32, Entrées 5 et 6**). En accord avec la littérature, le rôle de ligand axial et de base de l'imidazole, le rend indispensable dans cette réaction (**Tableau 32, Entrées 7 et 8**).^{253,259} D'autres bases telles que NaOH et CH₃COONH₄ ont également été testées, mais aucune amélioration des taux de conversion n'a été observée.

Concernant les oxydants utilisés, 10 équivalents molaires de H₂O₂ par rapport à la quantité de substrat semblent idéaux, puisque la réaction n'atteint que 10% avec 5 équivalents. De plus, le complexe porphyrinique devient rougeâtre au dessus de 10 équivalents de peroxyde d'hydrogène. Cette dernière observation est difficilement explicable mais pourrait être provoquée par un changement de ligand ou du degré d'oxydation du manganèse au sein de la porphyrine. Dans ce cas, la réaction d'époxydation ne se produit pas. La quantité de NaHCO₃ associée à H₂O₂ a été optimisée dans les travaux de H. H. Monfared et coll.²⁶² Aucune réaction ne se produit en remplaçant le bicarbonate de sodium par Na₂CO₃, puisque l'ion peroxymonocarbonate ne peut se former dans ces conditions. Enfin, du percarbonate de sodium a été introduit directement dans la réaction, sous la forme 2NaCO₃·3H₂O₂, mais sans succès. Dans ce cas, la dissolution dans l'eau du co-cristal de bicarbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène conduit à la décomposition instantanée en H₂O₂, mais sans formation de l'ion peroxymonocarbonate.³¹¹ De même, l'utilisation de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle (tBuOOH) n'a conduit qu'à 4% d'époxyde dans ces conditions expérimentales.

Parallèlement, l'ordre d'ajout des réactifs a été modifié sans aucune influence sur les rendements en époxyde.

VIII.3.2. Cinétique de la réaction et ajouts successifs d'oxydants

Un suivi cinétique de la réaction d'époxydation du cyclooctène a été réalisé dans l'acétonitrile et dans le MOPyrroNTf₂, en conditions silencieuses et ultrasonores, en introduisant tous les réactifs en une seule fois, au début de l'expérience (**Figure 56**). Ainsi, en conditions silencieuses, le rendement maximum de 54% est atteint au bout de 5 h dans l'acétonitrile ; au-delà de ce temps, le milieu devient trop pauvre en oxydant pour que la réaction se poursuive. En milieu liquide ionique et en conditions silencieuses, la réaction atteint difficilement 15% de conversion, probablement en raison du faible transfert de

masse. Par contre, un rendement de 52% est atteint en seulement 1 h sous ultrasons. Des prélèvements supplémentaires montrent que la réaction n'évolue plus après ce temps de réaction.

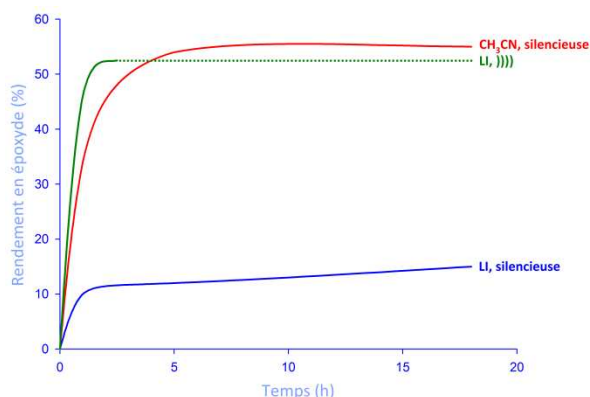


Figure 56 : Suivi cinétique de la réaction d'époxydation du cyclooctène dans différentes conditions

Conditions expérimentales : cyclooctène (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (0,53 équiv.), imidazole (1,5% mol), Mn(TPP)OAc (0,15% mol), CH₃CN ou MOPyrroNTf₂ (3 mL), agitation magnétique ou ultrasons, 25°C.

A partir de ces conditions optimales dans le LI et sous ultrasons, nous avons optimisé les quantités d'oxydants. Après de nombreux essais, la méthode la plus efficace consiste à ajouter **2,5 équivalents de H₂O₂ et 0,25 équivalent de NaHCO₃ toutes les 15 minutes**. Ces conditions permettent d'obtenir un pH constant optimal et une quantité d'oxydant toujours disponible. Ces ajouts successifs n'améliorent cependant pas les rendements en conditions classiques (acétonitrile/silencieuses), comme l'indiquent les rendements entre parenthèses dans le **Tableau 30**.

VIII.3.3. Etude UV-Visible de la métalloporphyrine en phase liquide ionique

Entrée	Mélange étudié	Bande de Soret (nm)	Remarques
1	MOPyrroNTf ₂	-	Etude dans MOPyrroNTf ₂
2	Mn(TPP)OAc	470,1	Etude dans CH ₂ Cl ₂
3	MOPyrroNTf ₂ + Mn(TPP)OAc	485,0	Etude dans MOPyrroNTf ₂
4	Mn(TPP)OAc + LiNTf ₂	470,1	Etude dans CH ₂ Cl ₂
5	Mn(TPP)OAc + imidazole	475,0	Etude dans CH ₂ Cl ₂
6	MOPyrroNTf ₂ + Mn(TPP)OAc + imidazole	477,2	Etude dans MOPyrroNTf ₂
7	Mn(TPP)OAc + imidazole + H ₂ O ₂	-	Etude dans CH ₂ Cl ₂
8	MOPyrroNTf ₂ + Mn(TPP)OAc + imidazole + H ₂ O ₂	475,0	Etude de la phase MOPyrroNTf ₂ après agitation avec H ₂ O ₂ et décantation

Tableau 33 : Etude de la bande de Soret de Mn(TPP)OAc en présence des autres réactifs de l'époxydation

L'étude UV-Visible de la métalloporphyrine Mn(TPP)OAc en présence des différents réactifs de l'époxydation a permis de mettre en évidence les effets de certaines espèces sur la catalyse (**Tableau 33**). Le liquide ionique MOPyrroNTf₂ n'absorbe pas au niveau de la

bande de Soret de la porphyrine, située à 470,1 nm dans le dichlorométhane (**Tableau 33, Entrée 2**). La bande de Soret du complexe est décalée à 485,0 nm en phase LI, probablement par un effet bathochrome de solvant (**Tableau 33, Entrée 3**). Un échange de ligands étant suspecté entre l'anion du LI et l'acétate, la métalloporphyrine a été mélangée au sel correspondant, LiNTf_2 et aucun changement de longueur d'onde n'a été observé (**Tableau 33, Entrée 4**). Nous avons donc écarté cette hypothèse d'échange d'anions.

Dans le dichlorométhane, la longueur d'onde de la bande de Soret est décalée à 475,0 nm en présence d'imidazole, confirmant l'échange de ligand axial (entre l'acétate et l'imidazole) connu dans la littérature (**Tableau 33, Entrée 5**).^{253,259} En ajoutant encore de l'imidazole, la bande de Soret reste à 475,0 nm, réfutant l'hypothèse d'un effet bathochrome de l'imidazole ajouté dans ce cas. La métalloporphyrine associée à l'imidazole en phase liquide ionique présente un décalage de la bande de Soret à 477,2 nm, par effet bathochrome de solvant et d'échange du ligand axial (**Tableau 33, Entrée 6**).

Enfin, la disparition de la bande de Soret de la métalloporphyrine dans le dichlorométhane face à l'oxydant montre clairement que Mn(TPP)OAc se dégrade dans ces conditions (**Tableau 33, Entrée 7**). Par contre, en agitant le complexe immobilisé dans le LI avec H_2O_2 en conditions silencieuse ou ultrasonore, aucune dégradation n'est constatée dans la phase LI, comme si elle protégeait la métalloporphyrine de l'oxydation (**Tableau 33, Entrée 8**).

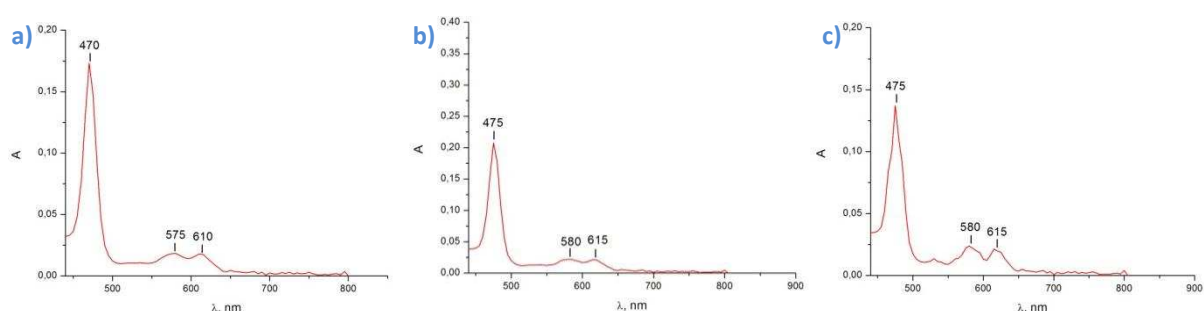


Figure 57 : Analyses UV-Visible de la métalloporphyrine Mn(TPP)OAc dans le dichlorométhane
 (a) Mn(TPP)OAc
 (b) Mn(TPP)OAc + imidazole ($t = 0 \text{ min}$)
 (c) Mn(TPP)OAc après 1 h d'époxydation dans MOPyrroNTf_2 sous ultrasons

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons extrait à l'éther le complexe organométallique de manganèse en fin de réaction d'époxydation du cyclooctène, réalisée dans les meilleures conditions (**Tableau 33, Entrée 5**). L'étude du spectre UV-Visible de la

métalloporphyrine récupérée ne montre aucun signe de dégradation au cours de la réaction (Figure 57).

En résumé, l'étude UV-Visible a d'abord clairement montré que le LI et la métalloporphyrine n'interagissaient pas par un échange de ligands. Elle a également confirmé l'échange entre le ligand acétate et l'imidazole, en tant que ligand axial du complexe $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$. Enfin, elle a mis en évidence l'effet « protecteur » du LI vis-à-vis de l'oxydation de la métalloporphyrine. Il est difficile de savoir précisément comment le liquide ionique protège ledit complexe, mais le passage du système homogène dans l'acétonitrile au système biphasique $\text{MOPyrroNTf}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ aqueux semble un élément clé. La protection structurale suspectée du LI n'a cependant pas pu être clairement démontrée à partir des informations recueillies.

VIII.4. Etude des paramètres de la réaction d'époxydation du cyclooctène

Différents paramètres de la réaction d'époxydation du cyclooctène ont été étudiés, comme la température de réaction, l'efficacité de différents catalyseurs, de différents systèmes ultrasonores et d'autres liquides ioniques en tant que solvants choisis, ou encore l'influence de gaz dans la réaction.

VIII.4.1. Effet de la température de la réaction

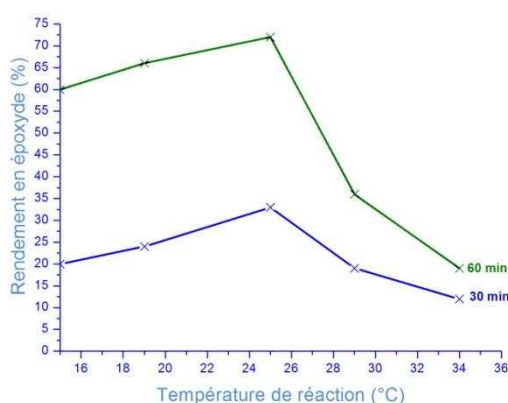


Figure 58 : Effet de la température du milieu réactionnel sur le rendement après 30 et 60 min d'époxydation du cyclooctène dans MOPyrroNTf_2 sous ultrasons

La température du milieu réactionnel de l'époxydation du cyclooctène dans le MOPyrroNTf_2 sous ultrasons est régulée par un système à circulation d'eau réfrigérée. Ainsi, quand la consigne est réglée sur 6, 10, 15, 19 et 25°C, la température mesurée dans le tube en verre est stabilisée à 15, 19, 25, 29, 34°C respectivement. La Figure 58 montre les

rendements en époxyde obtenus à ces températures au bout de 30 min et 60 min de réaction. Le résultat optimum est obtenu lorsque le milieu réactionnel est maintenu à 25°C. En effet, à une température plus basse, le LI est plus visqueux. A des températures plus élevées, la dégradation de l'oxydant est beaucoup plus rapide. La viscosité du LI est alors plus faible et la métalloporphyrine perd l'intensité de sa couleur verte, preuve visuelle de la dégradation d'une partie du catalyseur. Ainsi, à partir de ces données expérimentales, toutes les réactions d'époxydation ont été réalisées **à une température de 25°C**.

VIII.4.2. Effet du catalyseur

Les expériences préliminaires nous avaient conduits à sélectionner le complexe Mn(TPP)OAc pour catalyser l'époxydation du cyclooctène. Son homologue métallé par du fer, Fe(TPP)OAc, a été testé dans les conditions optimisées précédemment (combinaison MOPyrroNTf₂/ultrasons), mais a conduit à seulement 3% d'époxyde après 1 h de réaction.

Pour réfuter l'hypothèse qu'une faible quantité de Mn(TPP)OAc se dégraderait sous ultrasons et que la réaction d'époxydation serait uniquement catalysée par le manganèse libre en solution, nous avons alors utilisé MnSO₄. Seulement 9% d'époxyde ont été détectés pour l'oxydation du cyclooctène dans ces conditions optimisées. Ces résultats sont très éloignés de ceux obtenus dans l'époxydation par MnSO₄/Me₄NHCO₃ en présence de H₂O₂ dans le liquide ionique BMImBF₄,²⁹⁹ mais prouvent que la porphyrine de manganèse est bien le catalyseur dans nos conditions expérimentales.

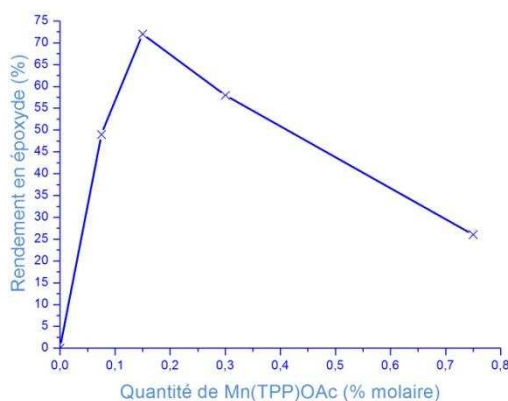
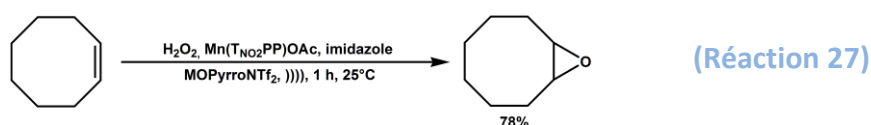


Figure 59 : Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement après 60 min d'époxydation du cyclooctène dans MOPyrroNTf₂ sous ultrasons

La quantité de catalyseur a été optimisée et des pourcentages de 0% à 0,75% molaire par rapport au substrat ont été utilisés pour l'époxydation du cyclooctène (Figure 59). Un optimum de **0,15% molaire** a été observé et conservé pour les réactions suivantes.

Le complexe $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2}\text{PP})\text{OAc}$, possède des groupements nitro en position ortho sur chaque groupement phényle qui appauvrissent en électrons le métal au centre de la porphyrine. Généralement, la catalyse par de telles métalloporphyrines donne lieu à de meilleurs rendements. $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2}\text{PP})\text{OAc}$ n'a jamais été utilisée en tant que catalyseur dans des réactions de chimie organique en raison de sa très faible solubilité dans les solvants. Nous l'avons donc testé dans les conditions optimales que nous avons définies précédemment pour l'époxydation du cyclooctène en milieu LI (**Réaction 27**). La réaction est 100% sélective et présente un rendement de 78% en époxyde correspondant, supérieur aux 72% obtenus avec la porphyrine simple $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$.



VIII.4.3. Méthodes d'activation

Entrée	Méthode d'activation	Rendement en époxyde (%)
1	Agitation magnétique	10
2	Ultrasons 20 kHz : sonde plongeante A (configuration 4')	72
3	Ultrasons 20 kHz : cup-horn + tube, sonde B (configuration 3)	7
4	Ultraturax (20500 t.min ⁻¹)	7

Tableau 34 : Effet de la méthode d'activation sur l'époxydation du cyclooctène en phase MOPyrroNTf₂

Les meilleurs résultats pour l'époxydation de cyclooctène par une porphyrine de manganèse en milieu liquide ionique ont été obtenus sous ultrasons, en utilisant la microsonde plongeante A dans le tube en verre, maintenu à 25°C à l'aide du réacteur JS-1, (configuration 4', voir partie VII.1.3., page 132). Par comparaison, nous avons réalisé l'expérience dans la configuration 3 (tube en verre plongé dans le réacteur cup-horn JS-2 rempli avec 135 mL d'eau, avec la sonde B) à une puissance électrique de 67,4 W sélectionnée pour sa production de radicaux dans le tube comparable à celle de la configuration 4', à la puissance électrique utilisée dans les réactions d'époxydation (voir **Tableau 28**, page 144). Un homogénéiseur/disperseur, type Ultraturax, a également été utilisé pour améliorer le transfert de masse entre les deux phases du milieu réactionnel. Ces différentes techniques d'activation ont été utilisées pour l'époxydation du cyclooctène dans le MOPyrroNTf₂ et les résultats correspondants sont regroupés dans le **Tableau 34**.

Les résultats obtenus dans la configuration 3, dans le tube en verre plongé dans le réacteur cup-horn irradié indirectement par la sonde B, sont comparables à ceux obtenus

sous agitation magnétique. En effet, malgré une bonne efficacité sonochimique SE_{acous} dans cette configuration, l'intensité reste presque 200 fois plus faible que dans le cas de la sonde plongeante. Les effets physiques des ultrasons sont, dans ce cas, trop faibles. Au contraire, l'Ultraturax plongeant directement dans la solution conduit à un brassage énergétique du milieu réactionnel. Cependant, le catalyseur se dégrade très rapidement et la conversion en époxyde reste très faible.

Ces résultats ont montré que les conditions idéales pour l'époxydation du cyclooctène dans le MOPyrroNTf₂ est un compromis entre un transfert de masse efficace et l'effet protecteur du catalyseur par les ultrasons, associé à l'effet de protection de la phase LI. De plus, les ultrasons permettent de former une émulsion intime, où les points chauds peuvent être répartis différemment entre eau et LI mais dont les deux phases pourraient bénéficier.

VIII.4.4. Effet du liquide ionique utilisé

Dans les réactions présentées précédemment, le liquide ionique est utilisé en tant que seul solvant de la réaction. Afin d'identifier un éventuel rôle catalytique du MOPyrroNTf₂, nous avons réalisé l'époxydation du cyclooctène dans l'acétonitrile, en utilisant le liquide ionique à 30% molaire par rapport au substrat, avec et sans métalloporphyrine. Sous agitation magnétique, sans Mn(TPP)OAc, seulement 11% de rendement sont obtenus, c'est-à-dire moins que le rendement observé pour la réaction dans l'acétonitrile sans catalyseur ni liquide ionique (26%, [Tableau 30, Entrée 1](#)). En ajoutant le catalyseur Mn(TPP)OAc, aucune amélioration n'est apportée et 33% de rendement en oxyde de cyclooctène sont observés (acétonitrile et Mn(TPP)OAc, 34%, [Tableau 31, Entrée 1](#)). Sous activation ultrasonore, les quantités catalytiques de MOPyrroNTf₂ ajoutées à l'acétonitrile n'apportent aucune amélioration au niveau de la conversion du cyclooctène en époxyde.

Une série de liquides ioniques a été testée à la place du MOPyrroNTf₂ pour identifier une éventuelle influence de ce dernier sur l'époxydation du cyclooctène ([Tableau 35](#)). Cependant, aucun LI ne donne de meilleurs résultats que le MOPyrroNTf₂ utilisé sous ultrasons. Les rendements sont principalement liés au temps de vie de la métalloporphyrine au cours de la réaction. En effet, dans les différents LI testés, le « bleaching » du catalyseur est observé pendant la réaction ; plus cette dégradation est observée tard, meilleur est le rendement. L'effet protecteur joué par le LI ne suit pas l'ordre croissant de viscosité des LI étudiés : BMPyrroNTf₂ < MOImNTf₂ < OPyNTf₂ < MOPyrroNTf₂ < EOPipNTf₂ ([Tableau 14](#),

page 119). De même aucune hypothèse ne peut être émise à partir de la structure ou du caractère aromatique du LI, puisque le BMPyrroNTf₂ et le MOPyrroNTf₂ sont très proches par leurs structures mais conduisent à des résultats très différents. Finalement, aucun lien n'a pu être établi entre les propriétés des différents liquides ioniques et les rendements obtenus pour l'époxydation du cyclooctène. Le MOPyrroNTf₂ est le seul liquide ionique testé dans lequel les métalloporphyrines ne se dégradent pas dans les conditions réactionnelles choisies. Les propriétés sonochimiques du MOPyrroNTf₂ seront étudiées dans le **chapitre 10** de ce manuscrit, afin de mieux comprendre le comportement des LI sous ultrasons. En effet, une hypothèse serait que le caractère hydrophobe important du MOPyrroNTf₂ limiterait le phénomène de cavitation dans la phase liquide ionique, évitant ainsi le bleaching de la métalloporphyrine.

Entrée	Métalloporphyrine	Solvant	Rendement en époxyde (%)	Bleaching complet du catalyseur *
2	Mn(TPP)OAc	BMPyrroNTf ₂	5	à t = 10 min
3		EOPipNTf ₂	6	à t = 9 min
4		OPyNTf ₂	21	à t = 20 min
5		MOImNTf ₂	35	à t = 35 min
6		MOPyrroNTf ₂	72	aucun
8		BMPyrroNTf ₂	6	à t = 11 min
9		EOPipNTf ₂	9	à t = 10 min
10		OPyNTf ₂	27	à t = 25 min
11		MOImNTf ₂	40	à t = 39 min
12		MOPyrroNTf ₂	78	aucun

Conditions expérimentales optimisées : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (4 x 2,5 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), porphyrine (0,15% mol), solvant (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau)

*Observation visuelle de la dégradation du catalyseur.

Tableau 35 : Effet du liquide ionique sur le rendement d'époxydation du cyclooctène

VIII.4.5. Effet des gaz

Dans un premier temps, la réaction d'époxydation a été réalisée à l'air libre car l'objectif du procédé est une utilisation avec le minimum de contraintes (procédé non sensible ni à l'air ni à l'eau). Pour notre étude, nous avons élaboré au laboratoire un dispositif spécifique permettant de travailler avec la microsonde plongeante A et le réacteur JS-1 sous une atmosphère étanche d'argon (**Figure 60**). Ainsi, l'époxydation du cyclooctène dans le MOPyrroNTf₂, réalisée sous argon, a conduit à des résultats strictement comparables à ceux obtenus à l'air ambiant, y compris en faisant varier le pourcentage d'humidité de l'air. L'atmosphère de la réaction n'a donc aucune influence sur le rendement en époxyde. Pour cette raison, les réactions d'époxydation ont toutes été effectuées sans précautions

particulières en ce qui concerne la nature de l'atmosphère en contact avec le milieu réactionnel.

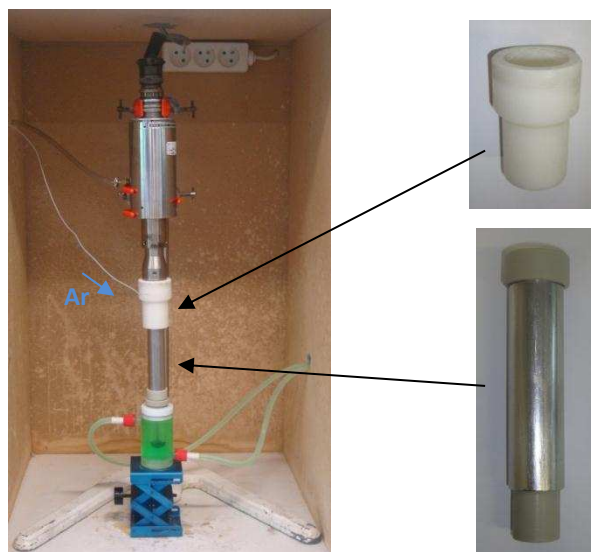
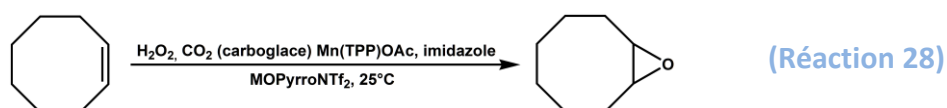


Figure 60 : Dispositif adapté sur la sonde plongeante A et au réacteur JS-1 pour travailler sous atmosphère d'argon

Un essai d'époxydation a également été réalisé en ajoutant de la carboglace à la place de NaHCO_3 (Réaction 28). Ainsi, sous agitation magnétique, la porphyrine devient rapidement violette, probablement à cause d'un échange de ligands mais le rendement n'est que de 6% après 1 h de réaction. Au bout de 3 h de réaction, la porphyrine est de nouveau verte et le rendement en époxyde est de 27%. Enfin, 32% sont atteints après 5 h de réaction. Par contre, une analyse par spectrométrie UV-Visible montre que la bande de Soret de la métalloporphyrine extraite en fin de réaction ne correspond pas à celle du complexe initial.



La même réaction réalisée en conditions ultrasonores (20 kHz, microsonde plongeante A) conduit à 15% de rendement en 1 h de réaction. Les mêmes changements de couleur de la métalloporphyrine ont été observés. L'activation de H_2O_2 par le CO_2 s'explique par les équilibres mis en jeu et illustrés sur la Figure 38, page 104. En effet, le dioxyde de carbone en présence du peroxyde d'hydrogène peut conduire à formation de l'acide peroxycarbonique H_2CO_4 , en équilibre acido-basique avec l'ion peroxymonocarbonate HCO_4^- . Ainsi, selon le pH du milieu et la nature de la métalloporphyrine, les conditions sont réunies pour que l'époxydation du cyclooctène par notre système oxydant puisse avoir lieu. En faisant buller du CO_2 gazeux dans ces conditions, les mêmes résultats sont obtenus.

Afin de tester spécifiquement la méthode BAP, en associant NaHCO_3 et H_2O_2 sans ajout de catalyseur, nous avons observé l'impact du bullage de CO_2 et de N_2 pendant la réaction d'époxydation du cyclooctène sous agitation magnétique dans l'acétonitrile. Ainsi, 9% et 79% d'époxyde sont respectivement obtenus en 1 h. Ces résultats montrent que l'équilibre entre le dioxyde de carbone et l'ion peroxymonocarbonate présenté sur la **Figure 38** (page 104) est favorisé dans le sens de la formation de peroxymonocarbonate lors du bullage de N_2 . En effet, celui-ci augmente le dégazage du CO_2 du milieu réactionnel. Ainsi, la formation de l'ion peroxymonocarbonate est accélérée et le rendement en époxyde est plus élevé. Au contraire, le bullage de CO_2 sature le milieu et l'acide H_2CO_4 est alors prédominant, conduisant à un rendement très faible en époxyde.

L'utilisation de CO_2 pour la réaction d'époxydation représente un challenge intéressant du point de vue de la chimie verte, mais montre une certaine limite dans le contrôle des paramètres de la réaction (quantités de base et d'oxydant, stabilité du pH, etc). De plus, sa mise en œuvre reste difficile.

Nous avons pu identifier les principaux gaz formés pendant la réaction d'époxydation sonochimique en milieu liquide ionique sous atmosphère d'argon, à l'aide d'un dispositif conçu spécifiquement au laboratoire. En effet, le réacteur ultrasonore mis au point pour les mesures de sonoluminescence (voir partie **X.1.4.1.**, page 188) est complètement étanche et possède une sortie directement connectée à un spectromètre de masse. Ainsi, le gaz de sortie est composé principalement de CO_2 (78%), de H_2 (20%), de CH_4 (2%), et de quelques traces d'acétylène. La production logique de CO_2 est issue de la réaction entre H_2O_2 et NaHCO_3 . La formation de H_2 est constatée dans tout procédé sonochimique à partir de la recombinaison de radicaux H^\bullet produits lors de la sonolyse de l'eau. De la même façon, la présence de méthane et d'acétylène n'est pas non plus une surprise car ils sont formés par la recombinaison de radicaux issus de la sonolyse de molécules organiques. L'étude des gaz de sortie et la présence abondante de CO_2 ont donc confirmé le rôle du système BAP dans la réaction d'époxydation du cyclooctène. Ces résultats mettent également en évidence une légère dégradation des molécules organiques sous ultrasons. Cette dégradation sera explorée plus loin dans ce manuscrit de thèse.

VIII.5. Généralisation de l'étude sur d'autres substrats

Pour nous permettre de généraliser notre étude et vérifier les conclusions tirées sur l'époxydation du cyclooctène, nous avons sélectionné trois oléfines supplémentaires :

⇒ le **cyclohexène** est un alcène cyclique très proche du cyclooctène et un substrat utilisé pour de nombreuses réactions de synthèse organique ;

















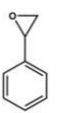











⇒ le **styrène** comporte une double liaison terminale et conjuguée avec le cycle aromatique ;

⇒ l' **α -pinène** présente une face encombrée et une liaison trisubstituée, souvent difficile à oxyder. Pour ces raisons, l'époxydation de la double-liaison de l' α -pinène représente un défi particulièrement intéressant.

Le **Tableau 36** rappelle les principaux résultats obtenus selon les paramètres étudiés pour l'époxydation du cyclooctène dans l'acétonitrile et présente les rendements obtenus et les sous-produits observés pour les trois nouveaux substrats de l'étude.

Selon les conditions expérimentales utilisées, les résultats du **Tableau 36** suivent les mêmes évolutions pour les quatre alcènes. En effet, les époxydes sont obtenus par la méthode BAP dans l'acétonitrile en l'absence de métalloporphyrine (**Tableau 36, colonne A**), même si les rendements sont faibles dans le cas du cyclooctène et de l' α -pinène en particulier. En ajoutant la porphyrine de manganèse (**Tableau 36, colonne B**), les rendements sont très légèrement améliorés mais la conversion n'évolue quasiment plus après 1 h de réaction, par manque d'espèce oxydante active HCO_4^- dans le milieu réactionnel. De plus, la métalloporphyrine est rapidement dégradée dans l'acétonitrile. En procédant par ajouts successifs de l'oxydant sous ultrasons, les rendements sont moins importants puisque la durée de vie de HCO_4^- est réduite dans ces conditions.

Les mêmes résultats que ceux décrits pour l'époxydation du cyclooctène ont été observés avec les trois autres substrats lors du bullage de CO_2 et de N_2 (**Tableau 36, colonnes C et D**). Ainsi, la saturation du milieu réactionnel en CO_2 défavorise la réaction alors qu'en dégazant la solution avec N_2 , l'équilibre réactionnel engendré par l'activation de H_2O_2 par NaHCO_3 est déplacé vers la formation de HCO_4^- . Enfin, la réaction n'a pas lieu en l'absence d'oxydant (**Tableau 36, colonne E**). Il en est de même lorsque H_2O_2 n'est pas activé par NaHCO_3 (**Annexe 10**).

Colonne	A	B	C	D	E	F
Solvant	acétonitrile					
Oxydant	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	aucun
Catalyseur	aucun	Mn(TPP)OAc	Mn(TPP)OAc	aucun	aucun	aucun
Activation	agitation magnétique	agitation magnétique))))	agitation magnétique	agitation magnétique	agitation magnétique
Conditions	1 seule addition 1 h (5 h) ^a	1 seule addition 1 h (5 h) ^a	Ajouts successifs 1 h ^b	Bullage CO ₂ 1 seule addition 1 h ^a	Bullage N ₂ 1 seule addition 1 h ^a	Sans oxydant 1 h (5 h)
	 26% (54%)	 34%* (54%)*	 33%*	 9%	 79%	 0% (0%)
	 99% (99%)	 98%* (98%)*	 87%*	 96%	 99%	 0% (0%)
	 61% (85%)	 73%* (75%)*	 19%*	 24%	 69%	 0% (0%)
	 10% (37%)	 11%* (12%)*	 8%*	 3%	 13%	 0% (0%)

^a Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (10 équiv.), NaHCO₃ (0,53 équiv.), imidazole (1,5% mol), porphyrine (0,15% mol), acétonitrile (3 mL), 25°C.































^b Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (4 x 2,5 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), métalloporphyrine (0,15% mol), acétonitrile (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau), 25°C.

* Bleaching du catalyseur.

Tableau 36 : Résultats des réactions d'époxydation du cyclooctène, du cyclohexène, du styrène et de l'α-pinène dans l'acétonitrile

Le **Tableau 37** présente les rendements obtenus pour l'époxydation des quatre oléfines dans les conditions mises au point précédemment sur le cyclooctène en milieu MOPyrroNTf₂ et sous ultrasons pour les deux catalyseurs Mn(TPP)OAc et Mn(T_{NO2}PP)OAc (**Tableau 37, colonnes B et C**). Cette méthode est très efficace puisque les rendements d'époxydation du cyclooctène, du cyclohexène, du styrène et de l'α-pinène sont respectivement de 72%, 95%, 86%, 49% en présence de Mn(TPP)OAc et de 78%, 97%, 90% et 71% en présence de Mn(T_{NO2}PP)OAc. Il faut noter que dans tous les cas, dans ces conditions, le catalyseur n'est pas dégradé au cours de la réaction, notamment grâce à la présence du MOPyrroNTf₂. Les améliorations apportées par les ultrasons sont également clairement démontrées ici (**Tableau 37, colonne A**). Dans ces conditions, la sélectivité en époxyde correspondant est cependant moins importante, mais reste largement satisfaisante. Toutes les expériences de référence ont été réalisées afin de montrer de façon incontestable l'efficacité unique de la combinaison US/LI. Ainsi, dans les conditions décrites dans la **colonne B** du **Tableau 37**, mais





en l'absence de porphyrine de manganèse, aucun époxyde ne se forme. De même, aucune réaction ne se produit sans NaHCO_3 ou sans H_2O_2 , ni même sans aucune de ces deux espèces dans ces conditions (Annexe 10). En résumé, les résultats obtenus pour les différents substrats sont assez similaires à ceux observés lors de l'étude réalisée sur le cyclooctène. Le cyclohexène est un substrat très réactif qui s'époxyde facilement, même en l'absence de métalloporphyrine. Le styrène est quant à lui plus facile à époxyder que le cyclooctène et les meilleurs rendements en époxyde ont été obtenus avec la combinaison liquide ionique/ultrasons, jusqu'à 90% en présence de $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2}\text{PP})\text{OAc}$. Enfin, la double liaison trisubstituée de l' α -pinène conduit à de très bons rendements dans ces conditions (jusqu'à 71%).

Colonne	A	B					C				
Solvant	MOPyrroNTf ₂										
Oxydant	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃	H ₂ O ₂ / NaHCO ₃					H ₂ O ₂ / NaHCO ₃				
Catalyseur	Mn(TPP)OAc	Mn(TPP)OAc					Mn(T _{NO2} PP)OAc				
Activation	agitation magnétique))))))))				
Conditions	1 seule addition 5 h	Ajouts successifs 1 h					Ajouts successifs 1 h				
	 12%	 72%	 traces			 78%	 traces				
	 75%	 95%	 2%	 1%		 97%	 1%	 traces			
	 17%	 86%	 3%	 2%	 2%	 traces	 90%	 2%	 1%	 traces	 traces
	 8%	 49%	traces de plusieurs sous-produits 11%			 71%	Traces de plusieurs sous-produits 7%				

Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H_2O_2 (4 x 2,5 équiv.), NaHCO_3 (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), métalloporphyrine (0,15% mol), acétonitrile (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, $P_{\text{elec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.vol}} = 0,79 \text{ W.mL}^{-1}$ dans l'eau), 25°C.

Tableau 37 : Résultats des réactions d'époxydation du cyclooctène, du cyclohexène, du styrène et de l' α -pinène dans le MOPyrroNTf_2

Les trois LI les mieux adaptés pour l'époxydation du cyclooctène (OPyNTf_2 , MOImNTf_2 et MOPyrroNTf_2) ont été testés avec les trois autres alcènes en présence des deux métalloporphyrines (Tableau 38). Cependant, les rendements sont inférieurs à ceux obtenus dans le MOPyrroNTf_2 , seul liquide ionique qui permet au catalyseur de ne pas se dégrader pendant la réaction. Le complexe $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2}\text{PP})\text{OAc}$ s'avère une fois encore le plus efficace.

Substrat	Solvant de réaction	Rendement en époxyde en présence de Mn(TPP)OAc (%)	Rendement en époxyde en présence de Mn(T _{No2} PP)OAc (%)
	OPyNTf ₂	21*	27*
	MOImNTf ₂	35*	40*
	MOPyrroNTf ₂	72	78
	OPyNTf ₂	50*	50*
	MOImNTf ₂	57*	58*
	MOPyrroNTf ₂	95	97
	OPyNTf ₂	35*	40*
	MOImNTf ₂	40*	44*
	MOPyrroNTf ₂	86	90
	OPyNTf ₂	20*	25*
	MOImNTf ₂	31*	52*
	MOPyrroNTf ₂	49	71

Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (4 x 2,5 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), métalloporphyrine (0,15% mol), solvant (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau), 25°C.

* Bleaching du catalyseur.

Tableau 38 : Résultats des réactions d'époxydation des quatre substrats étudiés dans différents liquides ioniques

Le MOPyrroNTf₂ est le seul LI testé protégeant suffisamment la métalloporphyrine de l'oxydation. De plus, la performance de la combinaison du LI avec les ultrasons a largement été démontrée par les nombreuses expériences présentées, dans différentes conditions, sur les quatre substrats choisis, dans différents liquides ioniques et avec deux catalyseurs. La méthode BAP (NaHCO₃/H₂O₂) s'est avérée très efficace pour certains substrats étudiés et l'intérêt de la porphyrine de manganèse dans ce cas pourrait sembler dérisoire. En réalité, en plus de l'amélioration des rendements de réaction, la méthode mise en œuvre dans cette étude présente l'avantage d'utiliser une métalloporphyrine ouvrant les portes à la catalyse asymétrique, *via* l'utilisation d'une porphyrine chirale en tant que ligand. Cette dernière pourrait conduire à des époxydes à plus haute valeur ajoutée et pourrait être recyclée grâce à l'action immobilisatrice du LI. D'un point de vue plus fondamental, un intérêt supplémentaire de l'étude de ce système pour des réactions d'époxydation énantiosélectives serait de démontrer de façon incontestable que la catalyse passe par un complexe intermédiaire porphyrinique qui joue un rôle indispensable pour l'optimisation de la réaction.

VIII.6. Recyclage du système catalytique

Ces dernières années, l'un des attraits majeurs des LI est la possibilité de les utiliser en tant que solvants réutilisables. Le possible recyclage du système liquide ionique/catalyseur

est d'ailleurs mis en avant dans plusieurs publications mais n'est pas si évident dans de nombreux exemples.³¹²

Entrée	Epoxydation du cyclooctène	Méthode de recyclage	Rendement en époxyde (%) ^a
1	1 ^{ère} réaction ^b	-	72
2	2 ^{ème} réaction après recyclage ^b	Extraction du système catalytique (MOPyrroNTf ₂ /Mn(TPP)OAc)	12
3	2 ^{ème} réaction après recyclage ^b	Extraction de Mn(TPP)OAc et réaction dans du MOPyrroNTf ₂ frais	66
4	2 ^{ème} réaction après recyclage ^b	Extraction de MOPyrroNTf ₂ et réaction avec du Mn(TPP)OAc frais	12
5	2 ^{ème} réaction après recyclage ^b	Extraction et lavage ^c de MOPyrroNTf ₂ et réaction avec du Mn(TPP)OAc frais	35

^a Rendement en CPG à partir du cyclooctène de départ.

^b Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), H₂O₂ (4 x 2,5 équiv.), NaHCO₃ (4 x 0,25 équiv.), imidazole (1,5% mol), porphyrine (0,15% mol), MOPyrroNTf₂ (3 mL), ultrasons (f = 20 kHz, microsonde plongeante, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} = 0,79 W.mL⁻¹ dans l'eau), 25°C.

^c MOPyrroNTf₂ lavé à l'eau, agité en présence de charbon actif pendant 2 h, filtré sur célite et séché sous vide (2.10⁻³ bar) pendant 2 h à 50°C.

Tableau 39 : Tentatives de recyclage du système catalytique lors de l'époxydation du cyclooctène

Dans notre cas, après une simple extraction liquide-liquide, le rendement en époxyde de cyclooctène, en utilisant le système catalytique MOPyrroNTf₂/Mn(TPP)OAc recyclé, s'élève à seulement 12% (**Tableau 39, Entrée 2**). Encore une fois, le spectre UV-Visible de la métalloporphyrine confirme la non-dégradation du catalyseur après la première époxydation (**Figure 55**, page 149). Par contre, l'utilisation du catalyseur recyclé pour une seconde époxydation dans un LI frais conduit à un rendement de 66% (**Tableau 39, Entrée 3**), similaire à celui obtenu dans la première époxydation. Ces résultats confirment encore la stabilité du complexe de manganèse au cours de la réaction. Cependant, le système catalytique dans son ensemble ne donnant pas des rendements satisfaisants après recyclage, nous avons essayé de recycler uniquement le LI afin d'effectuer l'époxydation avec un catalyseur frais (**Tableau 39, Entrée 4**). Malheureusement, dans ces conditions, seuls 12% d'époxyde sont obtenus, confirmant les résultats observés après recyclage de tout le système catalytique (**Tableau 39, Entrée 2**). Ces résultats laissent supposer que le LI contient des impuretés après recyclage qui empoisonneraient le système catalytique frais utilisé. Après contrôle de la pureté du LI par analyses RMN, SM, UV-Visible et IR, aucune impureté détectable n'a été identifiée. Le liquide ionique a ensuite été lavé à l'eau, agité sur charbon actif dans le dichlorométhane, puis filtré et séché (**Tableau 39, Entrée 5**). Utilisé après un tel traitement avec un catalyseur frais, le LI permet de réaliser l'époxydation du cyclooctène avec un rendement intéressant de 35%. D'autres types de système de lavage ont été testés

(lavage acides, ajout de LiNTf_2 , lavages avec des solvants organiques, etc) sans aucune amélioration supplémentaire.

En résumé, nous avons montré que l'utilisation de la porphyrine de manganèse recyclée par simple extraction liquide-liquide permet d'obtenir des rendements comparables pour une deuxième époxydation en utilisant un LI frais. Malheureusement, le recyclage du système catalytique complet $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}/\text{MOPyrroNTf}_2$ reste à optimiser en raison de la moins bonne pureté du LI après recyclage, même après traitement sur charbon actif. De plus, envisager un tel recyclage, utilisant des solvants supplémentaires, du charbon actif et un séchage sous vide n'est pas rentable économiquement et présente des inconvénients importants au niveau environnemental. Notre objectif a donc été de comprendre pourquoi le liquide ionique n'était pas utilisable dans cette réaction catalytique après recyclage. K. S. Suslick et coll. avaient noté une légère dégradation de LI à base de cation imidazolium après sonication.²¹⁷ Ainsi, nous avons choisi d'effectuer une étude complète et inédite concernant les effets des ultrasons sur les liquides ioniques utilisés ; elle est présentée dans le **chapitre 10** de ce manuscrit.

VIII.7. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats de l'époxydation du cyclooctène à partir d'un système oxydant assez propre vis-à-vis de l'environnement, composé de H_2O_2 et NaHCO_3 (« système BAP »), d'une porphyrine de manganèse relativement peu coûteuse et facile à synthétiser, et de la combinaison des LI avec les ultrasons. L'étude a montré que cette combinaison unique permet de « protéger » le catalyseur, par immobilisation dans le LI, pendant la réaction et d'obtenir d'excellents rendements en des temps réduits, par rapport à ceux rapportés dans la littérature. Le procédé est relativement facile à mettre en œuvre et a été étendu à d'autres types d'oléfines avec de très bons résultats, spécialement dans le cas de l' α -pinène, constitué d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ trisubstituée particulièrement encombrée. Dans ces conditions, le système BAP ne suffit pas pour époxyder les oléfines mais implique un complexe intermédiaire porphyrinique. Pour prouver ce mécanisme d'une part, et pour justifier l'utilisation d'un tel procédé d'autre part, la réaction d'époxydation énantiosélective a été étudiée et sera présentée dans le **chapitre 9** de ce manuscrit. Enfin, malgré le possible recyclage de la porphyrine, le liquide ionique empoisonne le système catalytique lors du

deuxième cycle d'époxydation. Pour comprendre ce problème de recyclage du LI, une étude plus fondamentale a été réalisée sur la combinaison US/LI et sera rapportée dans le **chapitre 10**.

Résultats et Discussions - CHAPITRE 9

Vers une époxydation énantiosélective : un mécanisme particulier dans les liquides ioniques

- IX.1. Synthèse de porphyrines chirales
 - IX.1.1. Stratégie envisagée
 - IX.1.2. Synthèse et purification
 - IX.1.3. Caractérisations
- IX.2. Etude mécanistique du système catalytique
 - IX.2.1. Hypothèse de mécanisme
 - IX.2.2. Epoxydation énantiosélective
 - IX.2.2.1. Epoxydation par PhIO
 - IX.2.2.1. Epoxydation par H₂O₂
- IX.3. Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'efficacité apportée à la réaction d'époxydation de différents substrats, catalysée par des porphyrines de manganèse en milieu liquide ionique et sous ultrasons. Dans ces conditions, l'époxydation peut se faire par la voie du système oxydant BAP (H₂O₂/NaHCO₃) ou en passant par un complexe intermédiaire issu de la métalloporphyrine. Les résultats préliminaires montrent que la méthode BAP n'est pas suffisante lors de l'emploi de la combinaison ultrasons/MOPyrroNTf₂ et la porphyrine semble indispensable pour obtenir de bons rendements dans ces conditions. Dans l'objectif de prouver l'intervention d'une espèce intermédiaire du catalyseur dans le mécanisme de cette réaction, nous avons développé des porphyrines de manganèse chirales proches de Mn(TPP)OAc et Mn(T_{NO2}PP)OAc destinées à la catalyse asymétrique. Leur utilisation nous permettrait alors de donner une preuve infaillible de l'existence de cette espèce porphyrinique lors de l'époxydation d'oléfines. De plus, même si elle ne constitue pas l'objectif premier de cette étude, la synthèse d'époxydes chiraux représente un intérêt de choix en tant qu'intermédiaires dans l'industrie, notamment pour la production de molécules à haute valeur ajoutée.

IX.1. Synthèse de porphyrines chirales

IX.1.1. Stratégie envisagée

Nous avons choisi de synthétiser une porphyrine chirale à base d'un squelette de tétraphénylporphyrine, afin de comparer les résultats obtenus précédemment à partir des porphyrines $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ et $\text{Mn}(\text{T}_{\text{NO}_2}\text{PP})\text{OAc}$ achirales. Notre choix s'est logiquement tourné vers la métalloporphyrine $\text{Fe}(\text{bis-binaphtyl-}\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$ synthétisée par J. P. Collman et coll. En effet, elle a été utilisée lors de l'époxydation asymétrique d'oléfines terminales avec de très bons excès énantiomériques, grâce à l'ajout des deux anses binaphtyles, apportant la chiralité au catalyseur. Pour rester cohérents avec notre étude, nous l'avons métallée au manganèse (**Figure 61**). A notre connaissance, aucune étude ne rapporte la synthèse et l'utilisation de la $\text{Mn}(\text{bis-binaphtyl-}\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$ à ce jour.

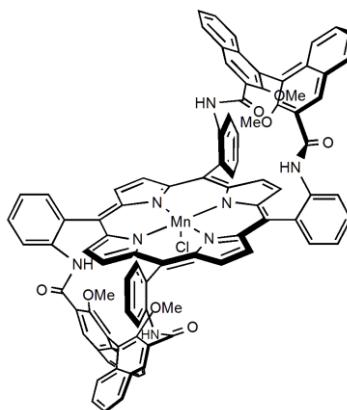


Figure 61 : Porphyrine $\text{Mn}(\text{bis-binaphtyl-}\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$, sélectionnée pour notre l'étude

Pour synthétiser cette nouvelle porphyrine chirale de manganèse, deux stratégies de synthèse s'offraient à nous :

⇒ **Voie (1)** : la synthèse de la porphyrine bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP base libre selon le protocole expérimental de J. P. Collman et coll., suivie de la métallation au manganèse. La première partie de cette stratégie est représentée dans l'**Annexe 11**, page 241 à partir du pyrrole, du 2-nitrobenzaldéhyde et du (*R*)-BINOL comme composés de départ.

⇒ **Voie (2)** : la synthèse de la porphyrine métallée $\text{Mn}(\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$ suivie du greffage des deux anses binaphtyles.

La première voie de synthèse offre l'avantage de permettre le suivi par des analyses RMN de la porphyrine jusqu'à l'étape de métallation ; au-delà, ces analyses deviennent impossibles puisque le complexe organométallique devient paramagnétique. J. P. Collman et

coll. avaient donc envisagé dans un premier temps cette voie (1) pour la synthèse de la porphyrine Fe(bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP)Cl. Cependant, une fois le métal placé au cœur du plan de la porphyrine, ils n'avaient pas réussi à greffer les deux anses binaphtyles en raison de la taille trop importante de l'ion métallique. Dans ce cas, seule la voie (2) a conduit à la porphyrine chirale désirée.

IX.1.2. Synthèse et purification

Même si les rayons ioniques de Fe^{2+} et Mn^{2+} sont du même ordre de grandeur, nous avons d'abord envisagé la voie (1) pour la synthèse de la Mn(bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP)Cl, facilitant ainsi la phase analytique et le contrôle de la nature et de la pureté de la porphyrine au cours de la synthèse.

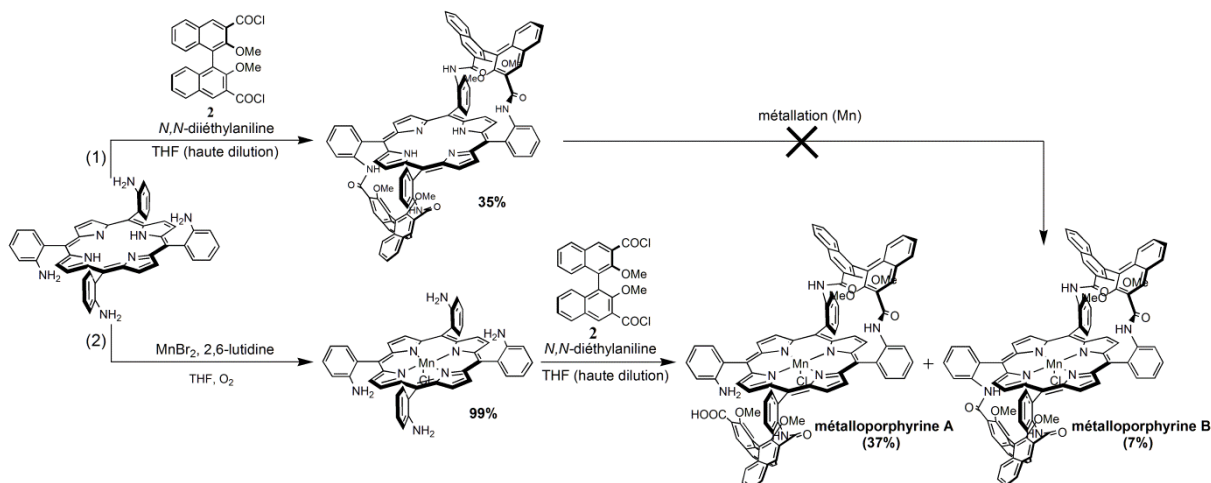


Figure 62 : Voies de synthèse de la porphyrine chirale Mn(bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP)Cl

A partir de la porphyrine chirale libre, la bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP, obtenue avec un rendement de 35% (Figure 62), l'étape de métallation a permis de tester différents sels de manganèse comme $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ et MnBr_2 en présence de plusieurs bases (2,6-lutidine et acétate de sodium) et au reflux de différents solvants (acide acétique glacial et THF) et sous activation ultrasonore (microsonde plongeante A, $f = 20 \text{ kHz}$, $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.vol}} = 0,79 \text{ W.mL}^{-1}$ dans l'eau). Malheureusement, la complexation du métal n'a pas été observée par spectrométrie UV-Visible dans ces différentes conditions, probablement en raison de l'encombrement stérique imposé par les deux anses binaphtyles.

Nous avons ensuite tenté la voie de synthèse (2) qui consiste à métaller quantitativement la porphyrine $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP libre en présence de bromures de manganèse (II), de 2,6-lutidine et de THF (Figure 62). L'addition à haute dilution des deux équivalents du dérivé binaphtyle

fraîchement préparé sur la porphyrine métallée est une étape délicate qui conduit à un mélange de porphyrines greffées d'une ou de deux anses binaphtyles et associé à un mélange de polymères qui ont pu être séparés par filtration sur célite et/ou silice. Le rendement de conversion de cette étape est bien de 100% mais conduit à 40%-50% de polymères. La séparation du mélange des deux porphyrines, très délicate et fastidieuse, nécessite plusieurs passages sur colonnes chromatographiques. Après analyse par spectrométrie de masse à haute résolution, une **métalloporphyrine monogreffée A** est obtenue avec un rendement de 37% (Figure 62). Ce résultat a pu être confirmé par spectrométrie infrarouge. Une **métalloporphyrine notée B**, la Mn(bis-binaphtyl- $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP)Cl est obtenue avec 7% de rendement et présente les deux anses greffées sur le cycle porphyrinique.

Le rendement en métalloporphyrine B reste faible. En effet, après le greffage d'une anse binaphtyle sur une face de la porphyrine, la deuxième anse ne s'ancre pas complètement pour des raisons d'encombrement stérique. En réalisant la réaction « one-pot » sous atmosphère d'argon des deux dernières étapes (métallation et greffage des anses binaphtyles), le rendement global en porphyrines reste de 44% mais la proportion du mélange de la métalloporphyrine A par rapport à métalloporphyrine B passe de 37/7 à 29/15. Dans ce cas, en absence d'air, le métal de la porphyrine ne s'oxydant pas et ne portant pas de ligand axial (voir partie V.2.3.2., page 98), conduit à une modification du ratio métalloporphyrine A/métalloporphyrine B en faveur de la métalloporphyrine B. L'hypothèse de l'encombrement stérique est donc vérifiée par cette expérience.

Le rendement global reste cependant faible, en raison des réactions secondaires ou parallèles de polymérisation qui ont lieu pendant l'addition des anses binaphtyles à haute dilution. Cette étape sera optimisée lors de prochains travaux au laboratoire.



Figure 63 : Matériel de purification flash utilisé (Minibox + colonnes flash)

Au cours de la synthèse de cette porphyrine chirale, les étapes de séparation et de purification, très consommatrices en solvant tel que le dichlorométhane, ont pu être

améliorées par l'utilisation d'un système de colonnes chromatographiques de silice pré-conditionnées par le fabricant et associées à une pompe adaptée (Minibox) (**Figure 63**). Ce matériel permet de réaliser des purifications sur des colonnes de faibles diamètres en des temps records (temps généralement réduit par 3 ou par 4) et en utilisant des volumes de solvants beaucoup moins importants (réduction de 5 à 10).

IX.1.3. Caractérisations

Les deux porphyrines chirales A et B ont été caractérisées par spectrométrie de masse à haute résolution (voir la partie **Experimental section**) et par spectroscopie UV-Visible, dans le dichlorométhane, à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ pour les mesures de bandes de Soret et de 10^{-5} mol.L⁻¹ pour les bandes Q (**Tableau 40**).

Bandes caractéristiques	métalloporphyrine A		métalloporphyrine B	
	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Bande de Soret	470	36400	480	38200
Bande Q I	570	4400	580	4800
Bande Q II	759	500	615	3200

Tableau 40 : Longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaire des bandes caractéristiques dans le domaine Visible des tétraphénylporphyrines synthétisées

Au niveau des indicateurs environnementaux, la synthèse de ces porphyrines chirales est, sans surprise, très peu éco-compatible. En effet, le facteur E est de l'ordre de 10000, sans prendre en compte les étapes de purification sur colonnes chromatographiques et dépasse même 100000 en les considérant. Le paramètre EcoScale de la métalloporphyrine B s'élève à seulement 25, un résultat médiocre, directement lié au faible rendement de réaction et à l'étape de purification (pénalité de 10 points, voir **Tableau 2**, page 30). Par contre, les rendements obtenus sont dans la gamme rapportée par la littérature pour ce type de composés.²⁴¹ La voie de synthèse de cette porphyrine n'est pas compatible avec les douze principes de la chimie verte et son amélioration fera l'objet de prochains travaux.

Par exemple, la réduction des fonctions –NO₂ en –NH₂ par les sels d'étain SnCl₂ en milieu acide utilisée pour la synthèse du mélange statistique de porphyrines TAPP (voir **Annexe 11**, page 241) est une étape à proscrire vis-à-vis des principes de la chimie verte. En effet, les sels d'étain sont connus pour leur toxicité sur l'Homme et sur les éco-systèmes aquatiques.³¹³ De plus, cette étape de réduction produit une quantité importante de déchets. Cette réaction, limitée par la faible solubilité de la porphyrine H₂T_{NO2}PP dans les

solvants organiques classiques est en cours d'optimisation au laboratoire à partir de réactifs plus éco-compatibles. Des expériences préliminaires d'hydrogénation de la porphyrine $H_2T_{NO_2}PP$ en milieu liquide ionique sous une pression de 20 bars de H_2 et en présence de Pd/C catalytique (5%) conduisent à une réduction poussée jusqu'à l'obtention de la chlorine (porphyrine réduite). Ces résultats sont encourageants et l'optimisation de la réaction de réduction constitue un véritable challenge.

IX.2. Etude mécanistique du système catalytique

IX.2.1. Hypothèse de mécanisme

Dans le **chapitre 8** de ce manuscrit, nous avons développé une méthode pour époxyder le cyclooctène, le cyclohexène, le styrène et l' α -pinène basée sur le système $H_2O_2/NaHCO_3/Mn(TPP)OAc/imidazole$ en milieu liquide ionique et activé par ultrasons à basse fréquence (20 kHz). Cette méthode permet notamment :

- ⇒ d'éviter le « bleaching » de la métalloporphyrine au cours de la réaction par son immobilisation dans le liquide ionique MOPyrroNTf₂ ;
- ⇒ d'améliorer le transfert de masse du système biphasique composé du MOPyrroNTf₂ hydrophobe et de la phase aqueuse (H_2O_2 , 30%) par l'action physique des ultrasons ;
- ⇒ de réduire le temps de réaction de 5 h dans les conditions classiques à 1 h dans ces nouvelles conditions expérimentales.

Dans leur étude, H. H. Monfared et coll. ont optimisé les paramètres de l'époxydation du cyclooctène catalysée par la porphyrine $Mn(TPP)OAc$ en présence du système BAP ($H_2O_2/NaHCO_3$) dans l'acétonitrile.²⁶² Cette étude, basée sur un plan d'expériences, ne rapporte pas d'expérience de contrôle en l'absence de porphyrine métallée, dans les conditions optimisées, en présence de 10 équivalents de H_2O_2 . Or, nous avons remarqué que l'époxydation du cyclooctène par cette méthode, en présence de 10 équivalents ou plus, était efficace sans porphyrine. Sur la base de cette observation, les conclusions de l'étude de H. H. Monfared et coll. nous ont paru limitées pour la réaction d'époxydation effectuée dans l'acétonitrile et la métalloporphyrine, dégradée, ne semble jouer aucun rôle dans la catalyse.

Le **Tableau 30**, page 152, montre que ce n'est pas le cas lorsque le LI est utilisé comme solvant. En effet, dans ces conditions, la méthode BAP ne suffit pas pour époxyder le cyclooctène et un rendement en époxyde de 1% est observé après 1 h de réaction alors que

26% de rendement sont obtenus dans l'acétonitrile. Notre étude démontre clairement que la présence de la métalloporphyrine est nécessaire pour obtenir de bons rendements en époxyde dans ces conditions (72% dans MOPyrroNTf₂ et sous ultrasons pendant 1 h en présence de Mn(TPP)OAc, [Tableau 31](#), page 153). Ces résultats nous ont permis de poser l'hypothèse que dans ces conditions, le mécanisme d'époxydation ne passe pas par l'intermédiaire peroxymonocarbonate de la méthode BAP, comme c'est le cas en milieu acétonitrile mais bien par un intermédiaire issu de la porphyrine de manganèse, comme présenté dans la [Figure 64](#).

Afin d'affirmer l'hypothèse mettant en jeu une espèce oxydante porphyrinique dans les conditions ultrasons/MOPyrroNTf₂, nous avons testé les métalloporphyrines chirales A et B présentées au début de ce chapitre.

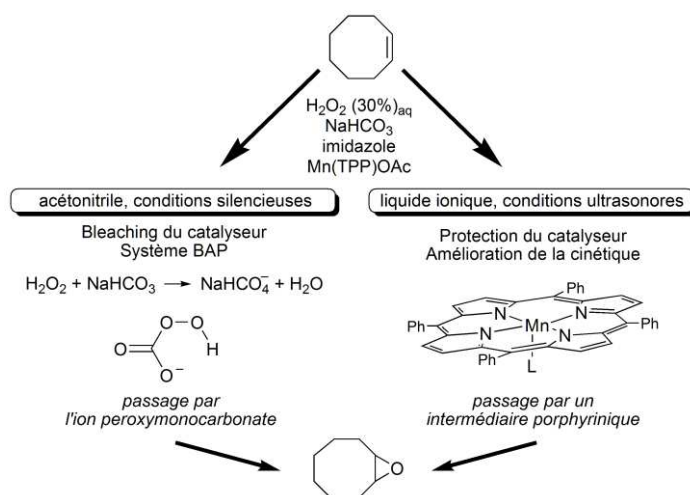


Figure 64 : Hypothèse de mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclooctène dans les conditions silencieuses/acétonitrile et dans les conditions ultrasonores/MOPyrroNTf₂

IX.2.2. Epoxydation énantiosélective

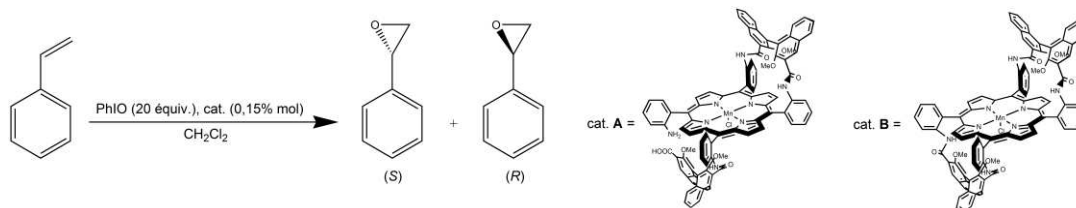
IX.2.2.1. Epoxydation par PhIO

L'activité catalytique des porphyrines chirales métallées A et B a tout d'abord été évaluée en conditions silencieuses en présence du PhIO comme oxydant et du dichlorométhane comme solvant. Dans ces conditions opératoires, les métalloporphyrines A et B ont permis l'époxydation efficace du styrène avec des rendements de 82% et 95%, et des excès énantiomériques mesurés de 32% et 65% respectivement ([Tableau 41](#)). Ces *ee* ne sont pas aussi élevés que ceux obtenus par J. P. Collman et coll. avec la porphyrine de fer. (75% en faveur de l'énantiomère (*S*), voir partie [V.2.4.](#), page 102). Cependant, ces expériences permettent de confirmer que les deux porphyrines utilisées sont efficaces pour

l'époxydation énantiosélective du styrène. Le passage par l'intermédiaire porphyrinique d'oxo-manganèse est aussi démontré en présence de PhIO dans le dichlorométhane.³⁰⁴ Les résultats obtenus indiquent que :

⇒ les complexes de porphyrines chirales conduisent à une énantiosélectivité satisfaisante ;

⇒ malgré une face « ouverte », la porphyrine A conduit à une énantiosélectivité non-négligeable pour l'époxydation d'un substrat d'intérêt, le styrène.



Entrée	Catalyseur	Solvant	Temps de réaction (min)	Rendement en époxyde (%) ^a	Sélectivité en époxyde (%)	ee (%)
1	cat. A ^b	CH ₂ Cl ₂	60	82	> 99	32 (S)
2	cat. B ^b	CH ₂ Cl ₂	60	95	> 99	64 (S)

^a Rendements mesurés par CPG à partir du styrène de départ.

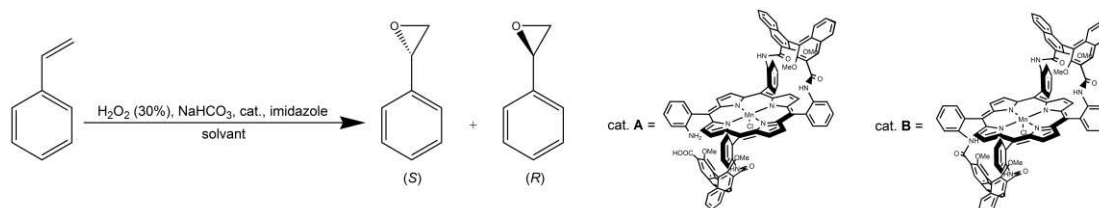
^b Conditions expérimentales : substrat (1 équiv.), PhIO (2 x 10 équiv.), catalyseur (0,15% mol), solvant (2,5 mL).

Tableau 41 : Epoxydation énantiosélective du styrène par les porphyrines chirales en présence de PhIO dans le dichlorométhane

IX.2.2.2. Epoxydation par H₂O₂

Après avoir démontré l'efficacité des métalloporphyrines chirales A et B pour l'époxydation énantiosélective du styrène, nous avons évalué les performances de ces deux complexes dans l'acétonitrile et en conditions silencieuses (**Tableau 42, Entrées 1 à 3**), puis dans notre système optimisé dans MOPyrroNTf₂ sous activation ultrasonore à différentes températures et différents temps de réaction (**Tableau 42, Entrées 4 à 13**). Les deux porphyrines chirales de manganèse se dégradant assez rapidement, toutes les expériences réalisées avec un temps de 60 min conduisent à des excès énantiomériques nuls. Malheureusement, les porphyrines chirales avec leurs anses binaphtyles sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation, même immobilisées dans le LI, que les tétraphénylporphyrines utilisées précédemment. Afin de pouvoir discuter le mécanisme proposé, nous avons limité le temps de réaction et diminué les températures du milieu réactionnel. Ainsi, à une température de 7°C, en 5 min de réaction et en présence de la métalloporphyrine B, l'ee s'élève à 40% (**Tableau 42, Entrée 17**) et à 26% après 10 min de réaction (**Tableau 42, Entrée 13**). Ces résultats confirment que dans le MOPyrroNTf₂, l'époxydation du styrène procède

bien *via* un mécanisme mettant en jeu la métalloporphyrine, même si les *ee* présentés en présence de H_2O_2 n'atteignent pas ceux obtenus avec PhIO.



Entrée	Catalyseur	Activation	Solvant	Temps de réaction (min)	Température (°C) ^b	Rendement en époxyde (%) ^c	<i>ee</i> (%)
1	cat. A	-	CH_3CN	60	25	12	1
2	cat. B	-	CH_3CN	60	25	93	1
3	cat. A	-	CH_3CN	10	2	71	5
4	cat. B	-	CH_3CN	10	2	80	3
5	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	60	25	18	1
6	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	60	7	36	2
7	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	10	25	3	1
8	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	10	14	8	7
9	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	10	7	5	12
10	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	60	25	72	1
11	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	10	25	68	1
12	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	10	14	57	20
13	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	10	7	51	26
14	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	5	7	3	10
15	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	5	7	16	40
16	cat. A))))	MOPyrroNTf ₂	10	7	13	18
17	cat. B))))	MOPyrroNTf ₂	10	7	18	34

^a)))) : irradiation ultrasonore : 20 kHz, microsonde plongeante, $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.vol}} = 0,79 \text{ W.mL}^{-1}$ dans l'eau.

^b Température macroscopique mesurée dans le milieu réactionnel et maintenue par circulation d'un réfrigérant (Minichiller).

^c Rendements mesurés par CPG à partir du styrène de départ.

^d Déterminés par CPG équipée d'une colonne chirale. Dans tous les cas, l'énantiomère de (S)-oxyde de styrène est obtenu majoritairement.

^e substrat (1 équiv.), H_2O_2 (2,5 équiv.), NaHCO_3 (0,12 équiv.), imidazole (1,5% mol), catalyseur (0,15% mol), solvant (2,5 mL).

^f substrat (1 équiv.), H_2O_2 (2,5 équiv.), catalyseur (0,15% mol), solvant (2,5 mL).

Tableau 42 : Epoxydation énantiosélective du styrène par les porphyrines chirales en présence de H_2O_2 sous différentes conditions expérimentales

On remarque que dans les conditions optimisées de notre système, même en l'absence de bicarbonate de sodium et d'imidazole, H_2O_2 seul permet de convertir le styrène en époxyde avec un rendement de 18% et un *ee* de 34%, en présence de la métalloporphyrine B (Tableau 42, Entrée 17).

Enfin, dans tous les cas observés, les catalyseurs A et B conduisent à des excès énantiomériques en faveur de l'énantiomère (S) de l'oxyde de styrène. Comme pour les résultats obtenus avec PhIO, la métalloporphyrine B donne toujours de meilleurs *ee* que la métalloporphyrine A. Ces résultats s'expliquent par la structure de la métalloporphyrine B

dont les deux faces sont « encombrées » alors qu’une seule l’est totalement dans le cas de la métalloporphyrine A.

IX.3. Conclusion

En conclusion, nous avons prouvé, sans aucune ambiguïté, que l’association éco-compatible de H_2O_2 et NaHCO_3 peut être utilisée pour l’époxydation énantiosélective d’oléfines, lorsque la réaction est effectuée dans un liquide ionique hydrophobe sous activation ultrasonore. Même si l’énantiosélectivité obtenue n’est actuellement pas compétitive avec d’autres méthodes déjà rapportées dans la littérature (voir partie **V.2.4.**, page 102), ce premier exemple de catalyse asymétrique sonochimique en milieu liquide ionique prouve clairement que le mécanisme se déroule *via* la porphyrine de manganèse en tant que catalyseur. Pour mieux comprendre la stabilité des porphyrines chirales et non chirales, une étude devrait être menée sur l’immobilisation du catalyseur en milieu liquide ionique ainsi que sur la détermination de leurs comportements sous ultrasons. Pour compléter ces données, le **chapitre 10** présentera une étude rigoureuse et précise concernant l’effet des ultrasons sur les liquides ioniques utilisés. Ces informations permettront de mieux appréhender le comportement du système d’époxydation d’oléfines mis au point.

Résultats et Discussions - CHAPITRE 10

Comportement des liquides ioniques sous ultrasons

X.1. Détermination des paramètres sonochimiques des liquides ioniques

X.1.1. Capacités calorifiques

X.1.2. Puissances acoustiques

X.1.3. Production de radicaux

X.1.4. Sonoluminescence

X.1.4.1. Conception d'un réacteur ultrasonore spécifique

X.1.4.2. Mesures de sonoluminescence

X.2. Effets des ultrasons sur les liquides ioniques étudiés

X.2.1. Dégradation des liquides ioniques sous ultrasons

X.2.1.1. Spectroscopie UV-Visible

X.2.1.2. Sonoluminescence

X.2.1.3. Chromatographie en phase gazeuse

X.2.2. Identification des produits de dégradation

X.2.2.1. Analyses des gaz de sortie

X.2.2.2. Analyses d'ions soufrés

X.2.2.3. Analyses des produits volatils

X.2.3. Hypothèses de mécanismes de dégradation

X.3. Réduction de l'impact des ultrasons sur les liquides ioniques

X.4. Conclusion

Le **chapitre 4** de ce manuscrit a décrit de nombreux exemples mettant en jeu la combinaison liquides ioniques/ultrasons pour mettre en évidence les effets parfois uniques de cette association en chimie organique. Ces études présentent cependant des lacunes évidentes au niveau de la description du système utilisé. Ainsi, exceptés la fréquence et la puissance électrique $P_{\text{élec}}$ relatives au bac à ultrasons, aucun paramètre sonochimique n'est indiqué dans la plupart des parties expérimentales des publications, ni discuté en terme de puissance dissipée dans le milieu liquide ionique. L'étude de la combinaison LI/US nous a permis de déterminer pour la première fois, certains paramètres sonochimiques essentiels sur les systèmes ultrasonores concernant la série de liquides ioniques hydrophobes sélectionnés. Nous avons également essayé d'élucider le problème du recyclage du liquide ionique dans l'époxydation d'oléfines à travers l'analyse du liquide ionique en fin de réaction. Enfin, nous avons tenté de mettre en place des solutions efficaces pour réduire l'impact néfaste de ce système pour la réaction chimique.

X.1. Détermination des paramètres sonochimiques des liquides ioniques

La littérature ne recense qu'une seule étude spécifique sur le comportement de liquides ioniques sous ultrasons, proposée par K. S. Suslick et coll. ; elle concerne la sonochimie et la sonoluminescence dans des LI à base de cation imidazolium et d'anion chlorure.^{217,218} Cependant, la dynamique de formation, de croissance et d'implosion de bulles de cavitation sous ultrasons est fortement dépendante des conditions locales, en particulier des propriétés physico-chimiques du liquide irradié. Dans ce contexte, la méthode calorimétrique permet de déterminer la puissance acoustique P_{acous} dans le milieu. En effet, l'**Equation 16** (page 41) montre que l'expression de P_{acous} dépend de l'élévation de la température initiale par unité de temps, de la masse de liquide soumis aux ultrasons et de la capacité calorifique massique c_p . Comme l'indique la partie **III.4.1.3.** de ce manuscrit (page 69), plusieurs groupes de recherche s'intéressent depuis quelques années à la détermination de la capacité calorifique des liquides ioniques. Nous avons choisi de réaliser notre propre détermination des c_p des liquides ioniques sélectionnés pour notre étude (BMPyrroNTf₂, MOPyrroNTf₂, MOImNTf₂, EOPipNTf₂ et OPyNTf₂) afin de les comparer entre elles ainsi qu'à celle de l'eau et aux valeurs rapportées dans la littérature pour le même type de liquides ioniques.

X.1.1. Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques massiques des liquides ioniques ont été mesurées sur l'intervalle de température [265K – 385K] par calorimétrie (voir **Annexe 6**, page 236) décrite dans la littérature.³¹⁴ Un échantillon de 13 à 18 mg est porté à une température de 403K pendant 1 h sous un flux d'azote. Cette isotherme en absence d'air permet d'éliminer toute trace d'eau contenue dans le liquide ionique. Ensuite, il subit une montée en température de 10 K.min⁻¹ sur l'intervalle sélectionné. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Laboratoire **Matériaux Organiques et Propriétés Spécifiques (LMOPS)** de l'Université de Savoie, appartenant au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des **Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**.

Les mesures de capacités calorifiques massiques des cinq LI étudiés sont regroupées dans les tableaux de l'**Annexe 12** et sont représentées graphiquement sur la **Figure 65**. Tout d'abord, en accord avec la littérature, elles sont fortement dépendantes de la température. En effet, pour les cinq LI sélectionnés, les c_p augmentent linéairement avec la température

sur l'intervalle étudié. A 298 K, les capacités calorifiques massiques sont de 1,18 ; 1,32 ; 1,33 ; 1,35 et 1,45 $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement pour les BMPyrroNTf₂, OPyNTf₂, MOPyrroNTf₂, MOImNTf₂ et EOPIPNTf₂. Ces valeurs sont proches les unes des autres et correspondent à celles publiées dans la littérature pour différents liquides ioniques comportant l'anion NTf₂⁻.¹⁵² L'augmentation du c_p avec la longueur de la chaîne alkyle est également vérifiée pour les BMPyrroNTf₂ et MOPyrroNTf₂.

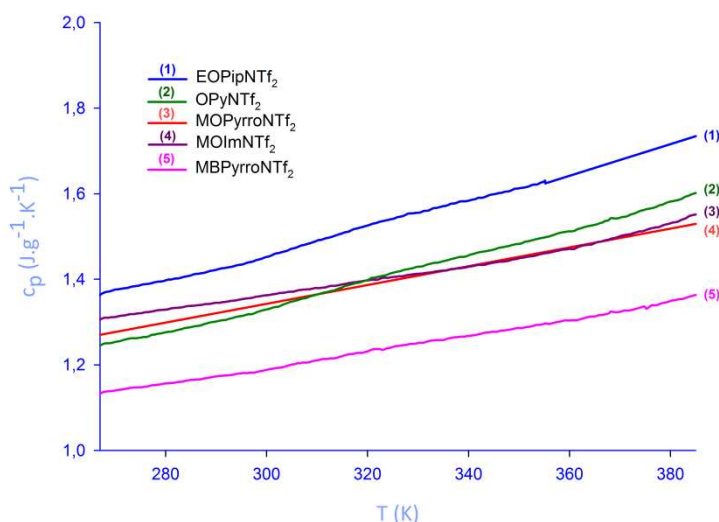


Figure 65 : Mesures de capacité calorifique massique des liquides ioniques étudiés

De plus, à 298K, la capacité calorifique massique des liquides ioniques testés est en moyenne trois fois plus faible que celle de l'eau ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ce résultat montre que les LI sélectionnés emmagasinent de la chaleur beaucoup plus rapidement que l'eau.

Ces capacités calorifiques sont ici rapportées pour la première fois pour les trois liquides hydrophobes MOPyrroNTf₂, OPyNTf₂ et EOPIPNTf₂.

X.1.2. Puissances acoustiques

Pour des raisons pratiques et de reproductibilité, nous avons conservé les mêmes conditions que celles utilisées pour les réactions d'époxydation d'oléfines, pour toute l'étude calorimétrique réalisée sous ultrasons (microsonde plongeante A de 3 mm de diamètre, dans le réacteur en verre de 16 mm de diamètre intérieur avec un volume de liquide ionique de 3 mL). Dans ces conditions, les mesures calorimétriques des cinq LI sélectionnés ont révélé que l'augmentation de la température du milieu est particulièrement rapide par rapport à celle de l'eau (Figure 66).

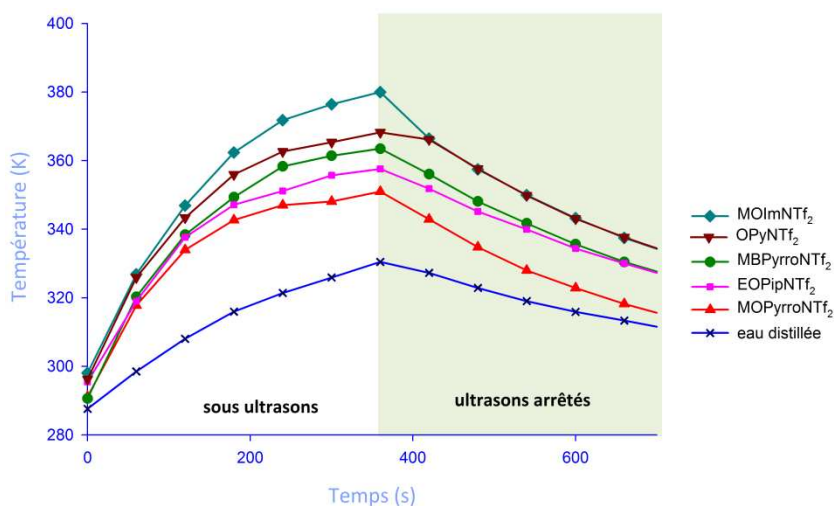


Figure 66 : Augmentation de température mesurée dans différents liquides ioniques et dans l'eau sous ultrasons à une puissance électrique $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$

L'augmentation de température des liquides ioniques étant linéaire sur les 180 premières secondes d'irradiation ultrasonore, nous avons sélectionné l'intervalle [0 s – 180 s] pour calculer la pente de la droite correspondant au paramètre $(dT/dt)_{t_0}$ de l'Equation 16 (page 41) pour les deux valeurs de puissances électriques sélectionnées dans le chapitre 7 : 11,5 W et 22,9 W. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 43.

Entrée	Composé	$(dT/dt)_{t_0} \text{ (K.s}^{-1}\text{)}$ pour $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}^*$	$(dT/dt)_{t_0} \text{ (K.s}^{-1}\text{)}$ pour $P_{\text{élec}} = 22,9 \text{ W}^*$
1	eau distillée	0,564	0,902
2	BMPyrroNTf ₂	1,475	2,951
3	OPyNTf ₂	1,651	3,163
4	MOPyrroNTf ₂	1,341	3,041
5	MOImNTf ₂	1,615	3,132
6	EOPipNTf ₂	1,335	3,069

* Coefficient directeur de la montée linéaire de température mesurée sur l'intervalle [0 s – 180 s]

Tableau 43 : Pentes de la droite $T = f(t)$ pour les cinq liquides ioniques sélectionnés et l'eau pour les deux puissances électriques $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$ et $P_{\text{élec}} = 22,9 \text{ W}$

Sur l'intervalle de temps [0 s – 180 s], la température des LI évolue en moyenne de 293K à 338K. L'équation de c_p a donc été appliquée sur cet intervalle (Tableau 44). Ainsi, à partir des valeurs extrapolées de c_p et de $(dT/dt)_{t_0}$, nous avons calculé, degré par degré, la puissance acoustique rapportée au volume de chacun des LI et de l'eau ($P_{\text{acous.vol}}$ en W.L^{-1}) pour les deux puissances électriques choisies, sur l'intervalle de températures [293K – 338K]. Le Tableau 45 indique seulement les résultats enregistrés tous les 5K et donne la moyenne des puissances acoustiques calculées.

Entrée	Composé	Equation de la droite d'extrapolation ^a	R ²	Moyenne de c_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹) ^b
1	eau distillée	$6,051.10^{-4} \times T + 3,997$	0,999	4,18
2	BMPyrroNTf ₂	$1,978.10^{-3} \times T + 0,5969$	0,997	1,20
3	OPyNTf ₂	$3,152.10^{-3} \times T + 0,3867$	0,997	1,35
4	MOPyrroNTf ₂	$2,561.10^{-3} \times T + 0,5569$	0,998	1,34
5	MOImNTf ₂	$1,890.10^{-3} \times T + 0,7960$	0,997	1,37
6	EOPipNTf ₂	$3,267.10^{-3} \times T + 0,4758$	0,996	1,47

^a Equation établie pour les mesures de c_p sur l'intervalle de température [293K – 338K].

^b Moyenne de chaque valeur calculée à partir de l'équation de la droite d'extrapolation sur l'intervalle de températures [293K – 338K].

Tableau 44 : Equations de la droite d'extrapolation des capacités calorifiques massiques en fonction de la température

Température (K)	Eau distillée		BMPyrroNTf ₂		OPyNTf ₂		MOPyrroNTf ₂		MOImNTf ₂		EOPipNTf ₂	
	11,5 W	22,9 W	11,5 W	22,9 W	11,5 W	22,9 W	11,5 W	22,9 W	11,5 W	22,9 W	11,5 W	22,9 W
273	783	1251	559	1118	686	1315	561	1273	706	1370	604	1399
278	784	1252	564	1128	695	1331	567	1286	711	1380	611	1416
283	784	1253	569	1138	704	1348	573	1299	716	1389	618	1432
288	785	1254	573	1147	712	1365	579	1312	722	1399	626	1449
293	785	1254	578	1157	721	1381	584	1325	727	1409	633	1466
298	786	1255	583	1167	730	1398	590	1338	732	1419	640	1483
303	786	1256	588	1177	738	1415	596	1351	737	1429	647	1499
308	787	1257	593	1186	747	1431	602	1364	742	1439	654	1516
313	788	1258	598	1196	756	1448	607	1377	747	1449	662	1533
318	788	1259	603	1206	764	1464	613	1390	752	1458	669	1549
323	789	1260	608	1216	773	1481	619	1403	757	1468	676	1566
328	789	1261	612	1225	782	1498	624	1416	762	1478	683	1583
333	790	1262	617	1235	790	1514	630	1429	767	1488	690	1600
338	790	1263	622	1245	799	1531	636	1442	772	1498	698	1616
Moyenne*	787	1257	591	1182	743	1423	599	1357	739	1434	651	1508

* Puissances acoustiques volumiques données en W.L⁻¹. Les écarts-types sont de l'ordre de 0,8–1,2 W.L⁻¹ sur les valeurs moyennes.

Tableau 45: Puissances acoustiques volumiques en fonction de la température à $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$ et $P_{\text{élec}} = 22,9 \text{ W}$

A une puissance électrique de 11,5 W, les puissances acoustiques calculées sont en moyenne de 591, 599, 651, 739 et 743 W.L⁻¹ respectivement pour le BMPyrroNTf₂, le MOPyrroNTf₂, l'EOPipNTf₂, le MOImNTf₂ et l'OPyNTf₂. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les celles obtenues pour l'eau distillée (787 W.L⁻¹). En doublant la puissance électrique ($P_{\text{élec}} = 22,9 \text{ W}$), la puissance acoustique est globalement doublée. En conclusion, même si les capacités calorifiques massiques c_p des LI étudiés sont trois fois plus faibles que celle de l'eau, la puissance acoustique mesurée dans les deux milieux est quasiment identique. Les LI utilisés en tant que solvants chauffent donc plus rapidement que l'eau.

X.1.3. Production de radicaux

Comme l'ont montré les résultats présentés dans le **chapitre 7** de ce manuscrit, la vitesse de production des radicaux est un paramètre très important à déterminer sous ultrasons. La méthode la plus conventionnelle pour l'évaluer est la dosimétrie à iodure de potassium dont le principe est basé sur la réaction de Weissler et qui est présenté dans la partie **II.1.3.4.** de ce manuscrit (page 42). D'autres méthodes de dosimétrie peuvent également être utilisées et mettent en jeu des nitrites, des nitrates ou encore des téréphthalates.⁶⁵ Ce type de méthode n'est malheureusement pas applicable dans un milieu composé de liquide ionique en raison de l'éventuelle métathèse anionique entre l'anion NTf_2^- et l'anion introduit pour le dosage. D'autre part, la dosimétrie KI met en jeu un suivi de la réaction par spectrophotométrie UV-Visible qui ne peut être réalisé en raison de la coloration du LI observée sous ultrasons. Ainsi, pour confirmer l'existence du phénomène de cavitation dans les liquides ioniques hydrophobes testés, nous avons effectué des expériences de sonoluminescence. Cette dernière correspond à l'émission de photons provoquée par l'importante impulsion d'énergie générée lors de l'implosion de la bulle de cavitation (voir partie **II.1.3.6.**, page 43).

X.1.4. Sonoluminescence

Dans la littérature, seule l'étude de K. S. Suslick et coll. rend compte des résultats obtenus sur la sonoluminescence **multi-bulle (SLMB** ou en anglais **MBSL** pour « **multi-bubble sonoluminescence** ») du BMImCl. Les auteurs ont alors observé des bandes d'émission d'états excités C_2^* et CH^* .²¹⁷ Pour notre étude, nous avons réalisé les spectres de SLMB de deux LI hydrophobes, le MOPyrroNTf₂ et l'EOPipNTf₂, à l'aide d'une sonde plongeante de 13 mm de diamètre, à une fréquence de 20 kHz et une puissance électrique volumique comparable à celle utilisée dans les réactions d'époxydation (voir partie **VIII.2.2.2.**, page 152, $f = 20 \text{ kHz}$, microsonde plongeante A, $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.vol}} = 0,79 \text{ W.mL}^{-1}$ dans l'eau). Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Sonochimie et des Fluides Complexes (**LSFC**) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (**ICSM**).

X.1.4.1. Conception d'un réacteur ultrasonore spécifique

Avec l'objectif de minimiser la quantité de déchets produits et en raison du prix élevé de la synthèse des LI, nous avons conçu au laboratoire un réacteur à faible volume, *La Minie*, adapté au dispositif expérimental de l'étude de la sonoluminescence (**Figure 67**). Ce réacteur

cylindrique en inox permet d'irradier un volume de liquide de 30 mL dans un milieu fermé hermétiquement grâce à sa partie supérieure ① qui se visse directement sur la sonde plongeante ② de 13 mm de diamètre. L'entrée ③ permet la circulation d'un gaz inerte (argon) ; la sortie ④ est directement connectée à un spectromètre de masse quadripôle pour la détection de produits volatils du gaz sortant. Le réacteur est thermostaté par un système de refroidissement efficace constitué de serpentins ⑤ circulant dans la paroi du réacteur. Un thermocouple de type K (chromel-alumel) ⑥ plonge directement dans la solution pour mesurer la température du milieu au cours de l'expérience. L'intérieur du réacteur ⑦, d'un diamètre de 30 mm et d'une hauteur de 51 mm, peut recevoir jusqu'à 30 mL de liquide. Les mesures de sonoluminescence sont réalisées à travers les hublots de quartz ⑧ (20 mm de diamètre pour 2 mm d'épaisseur).

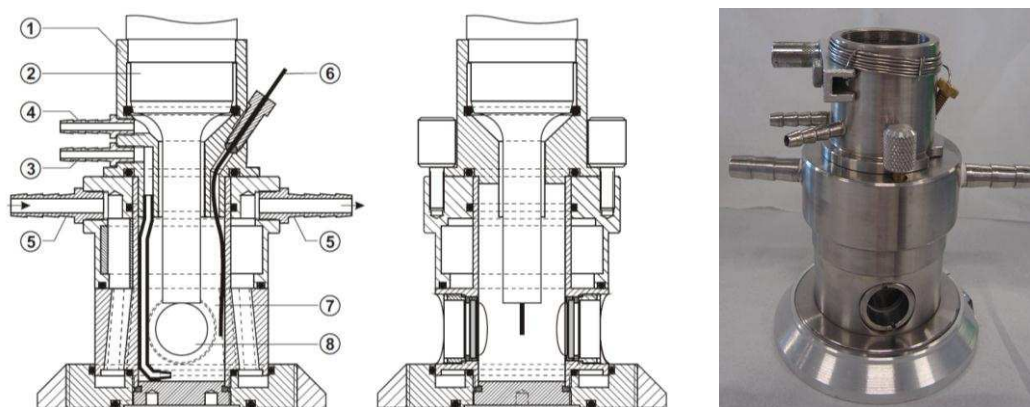


Figure 67 : Plans et photographie du réacteur sonochimique *La Minie*, conçu au laboratoire

Le vissage de la sonde se fait à hauteur d'un nœud d'énergie afin de ne pas réduire l'efficacité de l'énergie transmise au milieu. Pour vérifier sa position, nous avons déterminé par calorimétrie la puissance acoustique dans l'eau de la sonde seule et de la sonde vissée sur le nouveau réacteur. Dans ce dernier cas, la puissance acoustique est seulement 2% plus faible, c'est-à-dire que la perte d'énergie due au nouveau système est négligeable, grâce à son parfait positionnement.

X.I.4.2. Mesures de sonoluminescence

Les spectres de sonoluminescence ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre couplé à une caméra **CCD** (récepteurs à transfert de charge, en anglais « **Charge Coupled Device** ») refroidie par l'azote liquide (détails supplémentaires disponibles dans la partie **Experimental Section**). Ainsi, les spectres de SLMB des liquides ioniques hydrophobes et non-aromatiques

MOPyrroNTf₂ et EOipNTf₂ présentent un continuum de SL (sonoluminescence) ainsi que des raies d'émissions moléculaires attribuées aux états excités de CN* et C₂* (Figure 68 et 69).

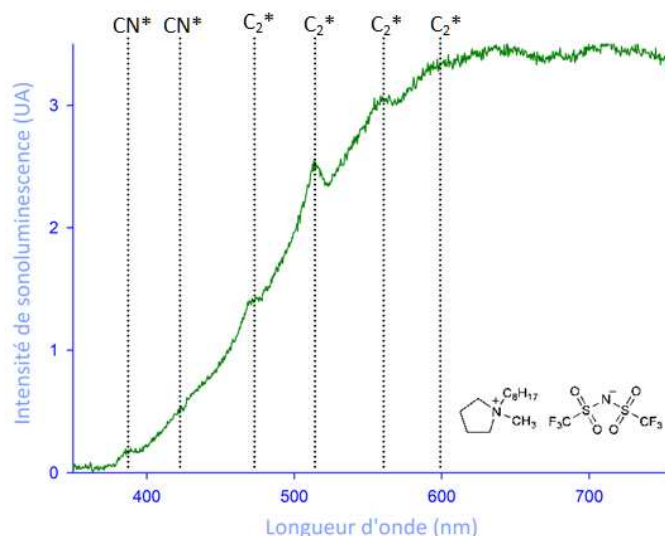


Figure 68 : Spectre de sonoluminescence multi-bulles du liquide ionique MOPyrroNTf₂

En effet, pour le MOPyrroNTf₂, les bandes à 386 nm et 415 nm ont été attribuées à l'émission moléculaire d'états excités de CN*³¹⁵ et les différents pics à 469 nm, 515 nm, 560 nm et 600 nm correspondent aux bandes de Swan C₂* (Figure 68).^{316,317} Sur les spectres de sonoluminescence, l'intensité de l'EOipNTf₂ est environ dix fois plus faible que celle du MOPyrroNTf₂ en raison de la plus forte absorption dans le visible de l'EOipNTf₂ par rapport au MOPyrroNTf₂. Par conséquent, même les bandes d'émission moléculaire de C₂* sont difficilement observables sur ce spectre, confondues avec le continuum de SL (Figure 69).

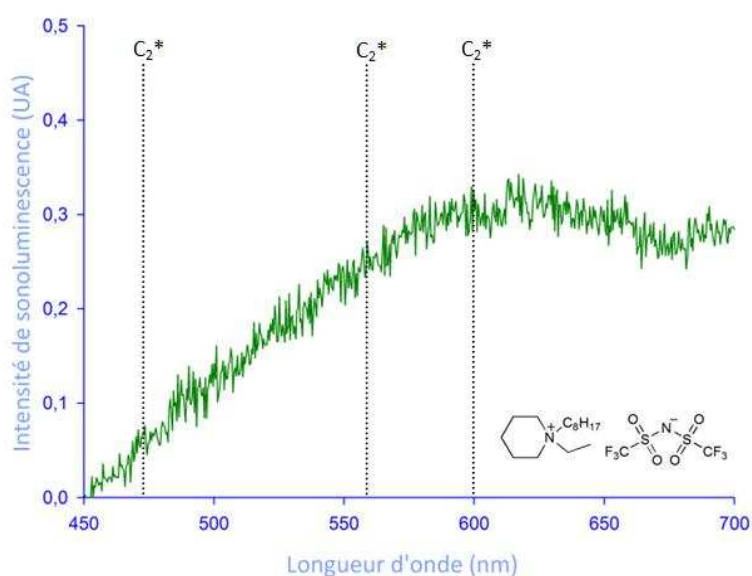


Figure 69 : Spectre de sonoluminescence multi-bulles du liquide ionique EOipNTf₂

Ainsi, les spectres de sonoluminescence de ces deux LI très faiblement hydratés (< 50 ppm, déterminée par méthode de Karl-Fischer) et de faible tension de vapeur présentent un continuum d'intensité important ainsi que des pics caractéristiques d'émissions moléculaires issues d'états excités. Ces observations permettent d'affirmer que le phénomène de cavitation a lieu dans ces liquides ioniques hydrophobes et que des conditions extrêmes sont atteintes au moment de l'implosion des bulles de cavitation.

X.2. Effets des ultrasons sur les liquides ioniques étudiés

La coloration du BMImCl sous irradiation ultrasonore observée par K. S. Suslick et coll.²¹⁷ a été confirmée par notre étude. Différentes techniques analytiques nous ont permis de déterminer les produits et les mécanismes de dégradation de ces LI sous ultrasons.

X.2.1. Dégradation des liquides ioniques sous ultrasons

Nous avons irradié sous ultrasons différents liquides ioniques hydrophobes (BMPyrroNTf₂, MOPyrroNTf₂, OPyNTf₂, MOImNTf₂ et EOPipNTf₂) préalablement séchés par bullage d'argon sec (teneurs en eau des liquides ioniques inférieures à 50 ppm). Au bout de 1 h, 3 h puis 10 h d'irradiation ultrasonore, ils se sont colorés (Figure 70).

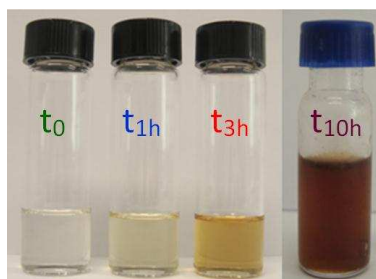


Figure 70 : Aspect du MOPyrroNTf₂ avant irradiation (t_0) et après 1 h, 3 h et 10 h sous ultrasons
(sonde plongeante A, 20 kHz, $P_{elec} = 11,5$ W, $P_{acous.vol}(H_2O) = 0,79$ W.mL⁻¹ et $P_{acous.vol}(MOPyrroNTf_2) = 0,60$ W.mL⁻¹)

Une coloration a été observée sur chacun des liquides ioniques étudiés. Bien que les LI soient connus pour être stables jusqu'à des températures élevées (de l'ordre de 350°C à 500°C selon la nature du LI), de récents travaux de A. K. Burrell et coll. ont remis en cause la stabilité thermique de LI à base de cations imidazolium et pyrrolidinium.³¹⁸ En effet, la présence d'impuretés colorées est détectée par une augmentation de la fluorescence dès 150°C, bien que la température de décomposition de 400°C ait été mesurée au préalable par analyse thermogravimétrique (ATG). Dans notre cas cependant, la température macroscopique des LI est maintenue à 25°C tout au long de la sonication, grâce à un système de refroidissement.

Cette coloration du liquide ionique sous ultrasons n'a pas été observée en condition biphasique LI/H₂O₂ dans la réaction d'époxydation d'oléfines, notamment en raison de la présence de la porphyrine de manganèse, colorant la solution d'un vert intense. Le constat visuel de cette dégradation du LI sous ultrasons n'a pas pu être établi par les analyses structurales effectuées classiquement. En effet, aucune trace de dégradation du liquide ionique n'a été mise en évidence par analyses RMN ¹H et ¹³C, infrarouge ou encore par spectrométrie de masse (Annexe 13). Le seuil de détection d'impuretés de ce type d'analyses est inférieur à 1%. Aucune augmentation significative de la viscosité n'a été mesurée, réfutant ainsi la possibilité de polymérisation du LI sous ultrasons (Annexe 14). Seule la spectroscopie UV-Visible, la sonoluminescence et la chromatographie en phase gazeuse ont permis de mettre en évidence la présence de quelques ppm de produits de dégradation dans le LI après irradiation ultrasonore.

Bien entendu, une irradiation ultrasonore de 10 h n'est jamais utilisée pour réaliser des réactions chimiques sous ultrasons. Cependant, ces conditions expérimentales nous ont permis de simuler dix cycles de recyclage de 1 h afin d'appréhender la diminution du taux de conversion après une première époxydation, dans notre système (voir VIII.6, page 168).

X.2.1.1. Spectroscopie UV-Visible

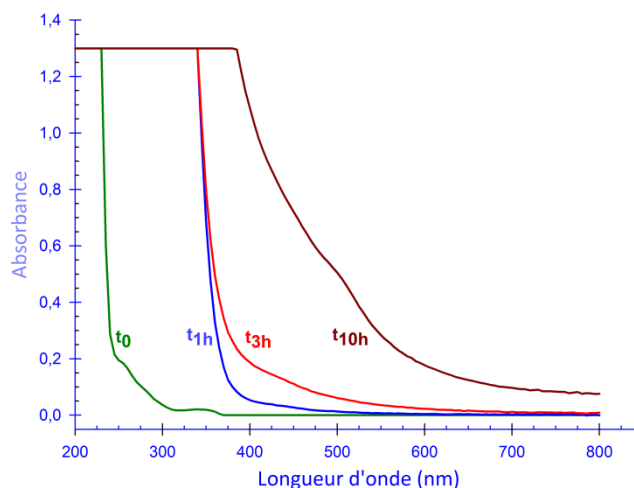


Figure 71 : Spectre UV-Visible du MOPyrroNTf₂ sec dégradé sous ultrasons, en fonction du temps (sonde plongeante, 20 kHz, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} (H₂O) = 0,79 W.mL⁻¹ et P_{acous.vol} (MOPyrroNTf₂) = 0,60 W.mL⁻¹)

L'épaule observé sur le spectre UV-Visible des LI non dégradés, à t₀, correspond à la bande d'absorption de l'amine. Les spectres des LI aromatiques (Annexe 15) et non-aromatiques (Figure 71) dégradés sous ultrasons montrent une augmentation de

l'épaulement vers les longueurs d'onde du domaine du visible en fonction de l'augmentation de la durée d'irradiation ultrasonore. Il correspond à la coloration du liquide ionique observée à l'œil nu.

X.2.1.2. Sonoluminescence

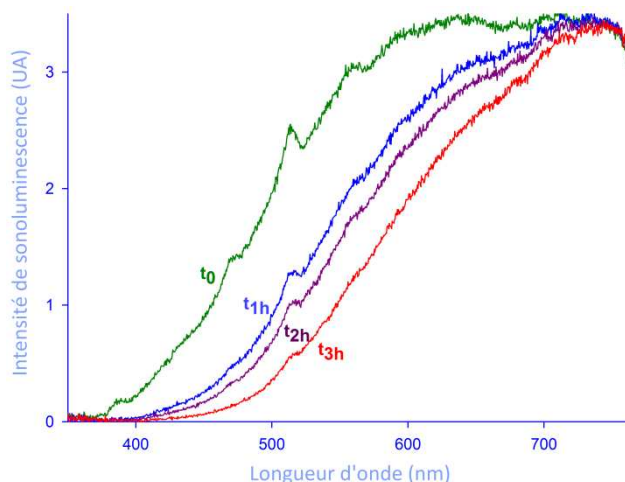


Figure 72: Spectre de SLMB du MOPyrroNTf₂ en fonction du temps de sonication

Les spectres de sonoluminescence du MOPyrroNTf₂ ont été étudiés au cours du temps après 1 h, 2 h et 3 h d'irradiation ultrasonore (Figure 72). Les intensités des bandes identifiées précédemment diminuent au cours de l'irradiation jusqu'à se confondre au continuum de sonoluminescence au bout de 3 h d'irradiation. La diminution de ce continuum (Tableau 46) peut s'expliquer par l'augmentation de l'absorption UV-Visible par le milieu avec l'augmentation de la durée de sonication (Figure 71).

Durée de sonication	t ₀	1 h	2 h	3 h	5 h
Intensité de SL à 585 nm	3,233	2,462	2,122	1,628	0,823

Tableau 46 : Spectre UV-Visible du MOPyrroNTf₂ sec dégradé sous ultrasons, en fonction du temps

X.2.1.3. Chromatographie en phase gazeuse

Afin d'analyser les traces de produits volatils contenues dans les LI dégradés sous ultrasons après 3 h et 10 h d'irradiation, nous avons analysé ces échantillons par prélèvement avec un échantillonneur espace de tête (« head-space » technology) couplé à une CPG (voir détails dans la partie **Experimental Section**). Un temps suffisamment long de 10 h d'irradiation a été choisi afin de garantir une concentration détectable de produits de dégradation. D'autre part, cette durée d'irradiation est celle à laquelle a été soumis un liquide ionique recyclé neuf fois.

La **Figure 73** présente les trois chromatogrammes obtenus par l'analyse CPG du liquide ionique pur et du liquide ionique dégradé MOPyrroNTf₂, après 3 h et 10 h d'irradiation ultrasonore à basse fréquence. Elle indique clairement la formation d'impuretés volatiles au cours du temps avec une vingtaine de produits détectés après 10 h d'irradiation (**Figure 73c**).

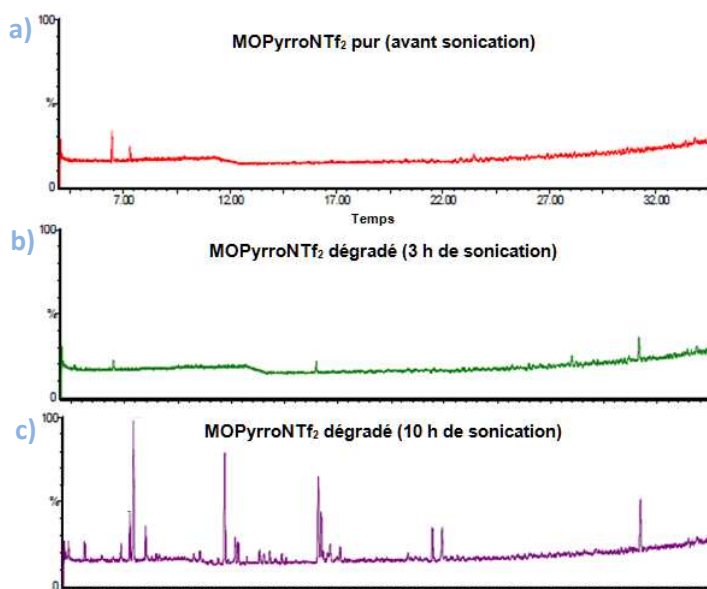


Figure 73 : Spectres obtenus en CPG pour analyser les produits volatils contenus dans les échantillons de MOPyrroNTf₂

La CPG utilisée étant directement couplée à un spectromètre de masse, nous avons déterminé les structures des principaux produits de dégradation et nous avons proposé des mécanismes de formation de ces produits.

X.2.2. Identification des produits de dégradation

Différentes analyses menées sur des échantillons de liquides ioniques dégradés nous ont permis d'identifier les traces de produits de dégradation formés. Ainsi, nous avons déterminé la nature et les proportions des gaz formés en sortie du réacteur ultrasonore, quantifié les traces d'ions soufrés présentes dans les échantillons et enfin caractérisé les produits volatils formés à partir des injections par espace de tête couplé à la CPG/SM.

X.2.2.1. Analyses des gaz de sortie

L'analyse des gaz formés au cours de la sonication a été possible grâce à l'utilisation du réacteur *La Minie*, complètement étanche et dont la sortie de gaz est directement connectée à un spectromètre de masse spécifique aux faibles masses inférieures à $M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$. Le **Tableau 47** présente les principaux gaz formés pendant la sonication du MOPyrroNTf₂ et de

l'EOPipNTf₂. Ainsi, la présence de dihydrogène et de traces d'hydrocarbures (méthane et acétylène) ainsi que de nitriles (acétonitrile, butyronitrile) indique la décomposition du cation du liquide ionique. Les traces de dioxyde de soufre détectées sont quand à elles attribuées à la dégradation de l'anion NTf₂⁻. Aucune espèce contenant des atomes de fluor n'a été détectée dans ces gaz.

Gaz	MOPyrroNTf ₂	EOPipNTf ₂
H ₂	51% ^a	47% ^b
CH ₄	26%	34%
Acétylène	18%	14%
CO ₂	2%	2%
Acétonitrile	2%	3%
SO ₂	0,5%	0,2%
Autres gaz ^c	traces	traces

^a Débit mesuré de [H₂] = 5,6.10⁻⁵ mol.L⁻¹.min⁻¹.

^b Débit mesuré de [H₂] = 5,1.10⁻⁵ mol.L⁻¹.min⁻¹.

^c Traces d'eau, de propène et de butyronitrile détectées.

Tableau 47 : Proportion de gaz observés en sortie de réacteur pendant la sonication du MOPyrroNTf₂ et de l'EOPipNTf₂

X.2.2.2. Analyses d'ions soufrés

L'analyse d'ions soufrés a été réalisée par chromatographie ionique dans les échantillons de 3 mL de MOPyrroNTf₂ à t₀ et après sonication (t_{3h} et t_{10h}). Ces analyses confirment la formation de sulfates SO₄²⁻ (70,0 ppm) après 3 h de sonication ainsi que la formation de sulfite SO₃²⁻ (15,2 ppm) et de thiocyanate SCN⁻ (17,0 ppm) après 10 h d'irradiation. Ces résultats confirment la dégradation spécifique de l'anion NTf₂⁻ sous ultrasons. En effet, aucune trace de composés soufrés n'a été repérée dans le LI avant dégradation sous ultrasons.

X.2.2.3. Analyses des produits volatils

Les produits de dégradation volatils, contenus dans le LI irradié sous ultrasons, ont pu être identifiés à l'aide de l'échantillonneur espace de tête, couplé à un système CPG/SM. Le **Tableau 48** présente les différents produits identifiés dans le LI irradié pendant 3 h et pendant 10 h sous ultrasons.

La dégradation du MOPyrroNTf₂, après 3 h de sonication à une fréquence de 20 kHz, est faible. Les espèces volatiles identifiées sont des traces de solvants (acétone et dichlorométhane) et des produits de dégradation issus de traces de liquide ionique halogéné de première génération, le MOPyrroBr, dont est issu le MOPyrroNTf₂. Le MOPyrroBr, moins stable que le MOPyrroNTf₂, se dégrade en 1-octène et en espèces bromées (bromométhane

et 1-bromooctane). Les produits de dégradation identifiés après 10 h de sonication sont principalement des hydrocarbures insaturés (44%), des hydrocarbures aromatiques monocycliques, (20%), des dérivés de l'acrylonitrile (6%) et des composés soufrés (3%).


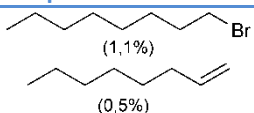

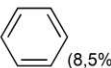

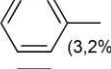

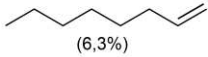
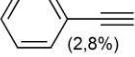

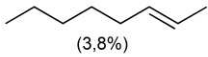
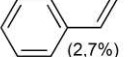
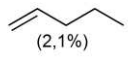
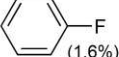

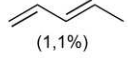
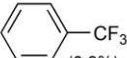

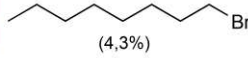
Produits de dégradation après 3 h de sonication		
	$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$ (19,1%)	 (1,1%) (0,5%)
Produits de dégradation après 10 h de sonication		
 (22,4%)	 (8,5%)	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (3,0%)
 (8,2%)	 (3,2%)	 (2,1%)
 (6,3%)	 (2,8%)	 (0,8%)
 (3,8%)	 (2,7%)	CS_2 (1,8%)
 (2,1%)	 (1,6%)	 (1,8%)
 (1,1%)	 (0,8%)	 (8,9%)
		 (4,3%)

Tableau 48 : Produits de dégradation identifiés à partir du MOPyrroNTf₂ irradié 3 h et 15 h sous ultrasons

X.2.3. Hypothèses de mécanismes de dégradation

Les **hydrocarbures insaturés** sont directement produits par la pyrolyse de la chaîne alkyle du liquide ionique. En effet, elle met en jeu des espèces radicalaires qui se réarrangent par recombinaison, dismutation et/ou β -scission pour conduire à la formation d'alcanes, d'alcènes et d'alcynes (Figure 74). Ces réactions d'isomérisation et de craquage sont généralement réalisées à l'échelle industrielle à une température d'environ 775K en présence d'une quantité catalytique d'acide.^{319,320}

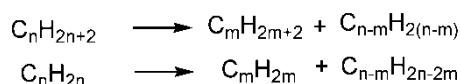


Figure 74 : Principe des réactions de craquage et d'isomérisation

Sous irradiation ultrasonore, les réactions d'isomérisation et de craquage sont potentiellement catalysées par l'acide fluorhydrique HF formé par dégradation de l'anion NTf₂⁻³²¹ ou par les particules de titane provenant de l'érosion de la sonotrode plongeante A. En effet, dans le procédé Alphabutol de l'IFP, le 1-butène est dimérisé en présence d'un catalyseur de titane en phase liquide.³²² Cependant, aucune turbidité du milieu n'a été

remarquée sur les spectres Visible après sonication, invalidant cette hypothèse. Finalement, le liquide ionique lui-même pourrait agir en tant que catalyseur de la réaction de dimérisation telle que dans le procédé Dimersol, utilisé pour la dimérisation d'alcènes.^{323,324} De plus, les conditions extrêmes libérées par l'implosion de la bulle de cavitation sont peut-être suffisantes pour que ces réactions se produisent sans la présence d'un catalyseur.

A partir des alcanes et des alcènes produits par craquage et isomérisation du cation du LI, des réactions de déshydrogénation et de cyclisation conduisent à la formation de dérivés du benzène, de diènes et d'énynes. Comme l'indique la **Figure 75**, ces réactions conduisent à la formation de molécules de dihydrogène. Ces résultats sont donc confirmés par le **Tableau 48** qui montre que H₂ est le gaz majoritairement formé au cours de la sonication des LI.

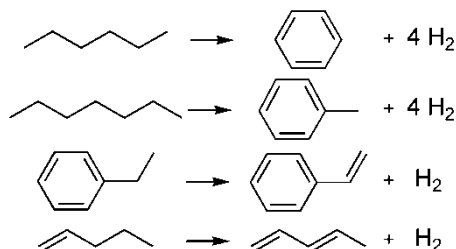


Figure 75 : Exemples de réactions de cyclisation et de déshydrogénation d'alcanes et d'alcènes

Le **Tableau 5**, présenté dans la partie bibliographique de ce manuscrit (page 76) rassemble les produits issus de la dégradation par radiolyse de l'anion NTf₂⁻. Dans notre cas, les mêmes sous-produits primaires sont recensés, c'est-à-dire des radicaux F[•] et CF₃[•] ainsi que des traces de SO₂ (voir le **Tableau 48**). Les réarrangements des différents sous-produits primaires peuvent conduire à la formation de HF, de H₂S ou encore, en présence d'O₂ de l'air, aux ions sulfites et sulfates,³²⁵ détectés par chromatographie ionique (voir partie **X.2.2.2.**). Les mécanismes de formation de ces espèces sont proposés dans la **Figure 76**.

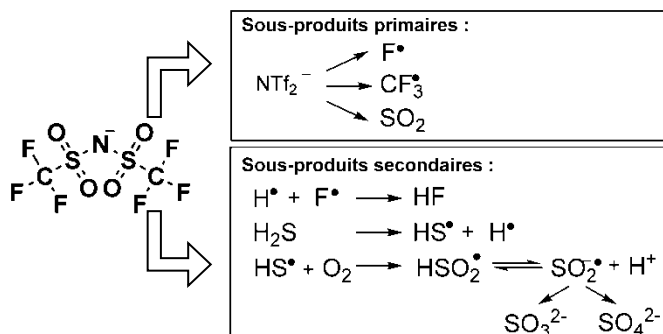


Figure 76 : Formation des sous-produits de la dégradation de l'anion NTf₂⁻

Les autres produits de dégradation détectés sont formés par recombinaison des différents produits de dégradation du cation et de l'anion présentés précédemment (Figure 76). Ainsi, les **dérivés de l'acrylonitrile** sont produits par ammoxydation catalytique du propène, en présence d'air.³²⁶ La formation de l'ammoniac selon la **Réaction 29** est une réaction négligeable en dessous de 775K, mais doit être prise en compte à partir de cette température qui est atteinte pendant la cavitation.



Les dérivés du benzène formés par cyclisation d'alcane et d'alcène en présence des sous-produits primaires de dégradation de l'anion conduisent à des dérivés benzéniques fluorés (Figure 77). Enfin, le SO₂ produit lors de la dégradation de l'anion peut réagir avec des oléfines et des alcynes pour former des molécules de thiophène.³²⁷

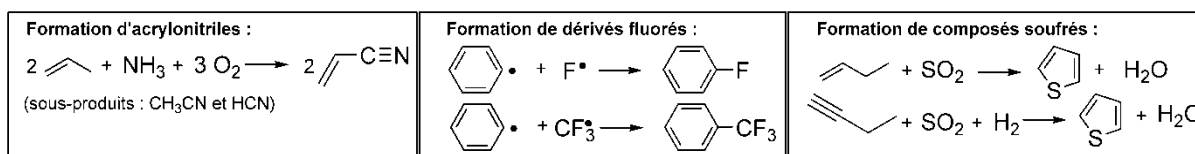


Figure 77 : Recombinaison de produits de dégradation du MOPyrroNTf₂

La sonication du MOPyrroNTf₂ a été réalisée sous air puisque les réactions d'époxydation en milieu liquide ionique sont effectuées sous atmosphère ambiante. Certains mécanismes de dégradation proposés nécessitent la présence d'O₂. Nous avons comparé la dégradation sous ultrasons de ce liquide ionique sous une atmosphère d'argon exempte d'air (Figure 78). Les spectres UV-Visible montrent une diminution de la dégradation dans le cas du bullage d'argon, par rapport au bullage d'air après 3 h d'irradiation ultrasonore. Cette observation justifie le mécanisme de formation d'acrylonitrile en présence de dioxygène.

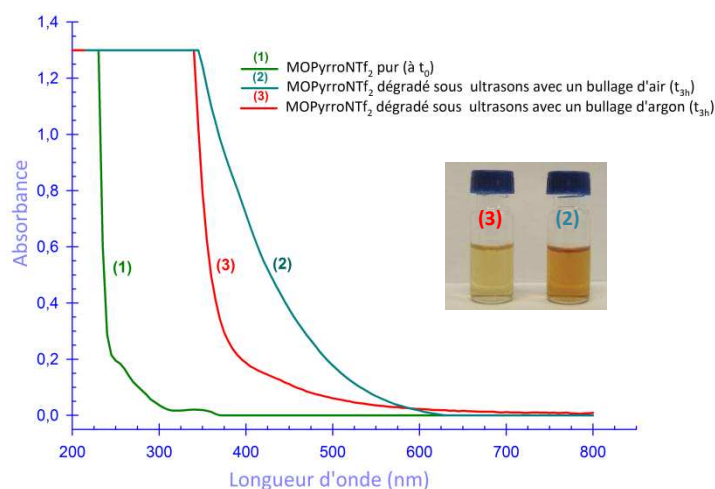


Figure 78 : Dégradation du MOPyrroNTf₂ pendant 3 h sous ultrasons avec bullage d'air et d'argon

Le LI dégradé après 10 h de sonication se colore en marron. Après dilution dans le dichlorométhane en présence de charbon actif et agitation pendant 3 h, la coloration disparaît (Annexe 16). Cette observation est confirmée par le spectre UV-Visible (Figure 79). Ainsi, le charbon actif permet de purifier le LI en adsorbant les substances colorées.

En résumé, nous avons montré que les produits de dégradation d'un liquide ionique hydrophobe tel que le MOPyrroNTf₂ sont directement issus de la pyrolyse du cation et de l'anion. En effet, aucun produit d'oxydation par des radicaux HO• n'a été détecté dans cette étude. Les conditions expérimentales de formation de ces produits nécessitent des températures (> 750K) ou des pressions élevées, comparables à celles observées au moment de l'implosion de la bulle de cavitation. Ainsi, ces produits de pyrolyse pourraient être formés à l'interface ou à l'intérieur de la bulle de cavitation.

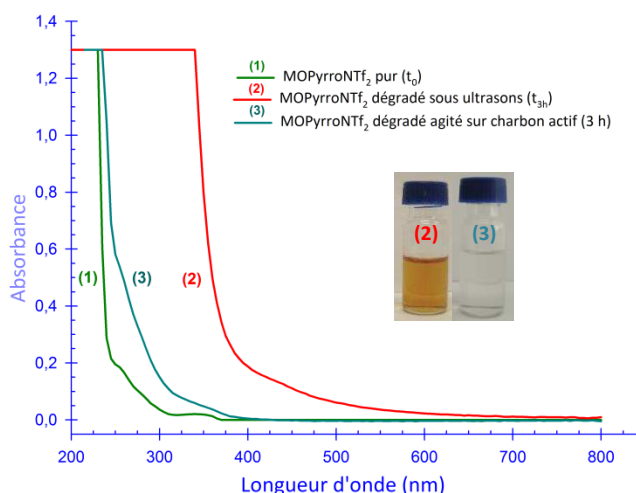


Figure 79 : Spectre UV-Visible du MOPyrroNTf₂ pur, dégradé sous ultrasons et traité sur charbon actif

Les produits obtenus suite à la dégradation des LI sous ultrasons sont identiques à ceux observés lors de leur dégradation par thermolyse,^{328,329} photolyse³³⁰ et radiolyse.^{331,332} Cependant, dans la littérature, ces réactions ont uniquement été étudiées pour des LI à cation imidazolium, mais jamais sur d'autres cations, notamment non-aromatiques.

X.3. Réduction de l'impact des ultrasons sur les liquides ioniques

Afin de réduire l'impact des ultrasons sur les LI, nous en avons irradié trois solutions :

- ⇒ **Solution A** : MOPyrroNTf₂ sec, avec une teneur en eau < 50 ppm
- ⇒ **Solution B** : MOPyrroNTf₂ saturé en eau, avec une teneur en eau d'environ 10000 ppm
- ⇒ **Solution C** : un mélange biphasique MOPyrroNTf₂/eau (4:1)

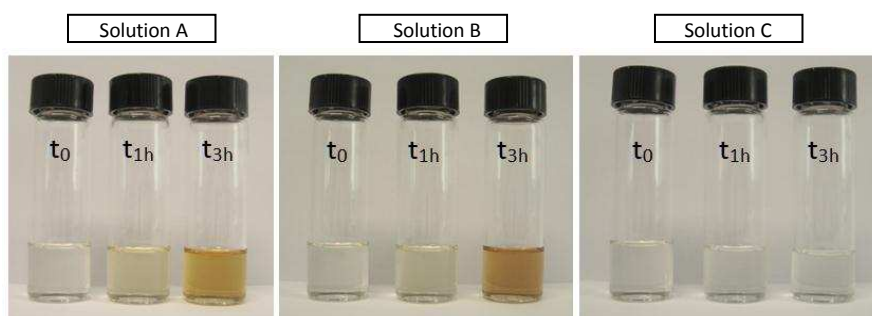


Figure 80 : Coloration des différents lots de MOPyrroNTf₂ après 1 h et 3 h sous ultrasons
(sonde plongeante, 20 kHz, $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.voi}}(\text{MOPyrroNTf}_2) = 0,60 \text{ W.mL}^{-1}$)

La **Figure 80** présente la coloration constatée sous ultrasons pour les trois solutions de liquides ioniques testées. Ainsi, par rapport au liquide ionique séché par bullage d'argon sec, étudié jusqu'à présent (solution A), la coloration est moins intense lorsque le liquide ionique est saturé en eau (solution B). Lorsque l'irradiation ultrasonore est effectuée sur un mélange biphasique eau/LI (solution C), le LI reste incolore, même après 3 h de sonication. Ces observations ont été confirmées par les spectres UV-Visible. La présence d'eau semble rendre le LI moins vulnérable à la dégradation lorsque le mélange est soumis aux ultrasons.

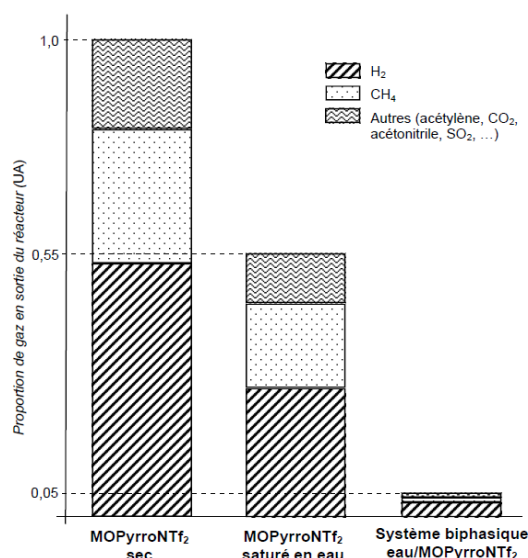


Figure 81 : Proportion de gaz analysés en sortie du réacteur ultrasonore pendant la sonication de différents lots de liquide ioniques

De plus, la quantité de gaz de dégradation mesurée en sortie du réacteur ultrasonore est réduite d'un facteur 2 lorsque le liquide ionique est saturé en eau et d'un facteur 20 en présence du système biphasique eau/LI (**Figure 81**). Nous avons donc mis en évidence une méthode simple et pratique pour réduire l'impact des ultrasons de basse fréquence sur d'autres liquides ioniques hydrophobe, que nous avons d'ailleurs testés. Il serait intéressant

d'analyser les produits volatils contenus dans le LI dégradé, dans ces conditions, afin de vérifier si d'autres mécanismes de dégradation entrent en jeu, en présence d'eau.

Nous proposons que les points chauds issus de l'action des ultrasons se situent préférentiellement dans la phase aqueuse plutôt que dans le LI, essentiellement en raison de la plus faible viscosité et de la pression de vapeur plus élevée de l'eau. En effet, la cavitation dépend largement de la viscosité du milieu³³³ mais, comme M. Toma et coll. l'ont montré,³³⁴ il est très difficile d'expliquer la dissipation d'énergie uniquement à partir d'une propriété physique particulière. De cette façon, l'ajout d'eau « protège » le liquide ionique de la dégradation par pyrolyse. L'émulsion créée sous ultrasons entre la phase aqueuse et la phase liquide ionique permet alors une homogénéisation des points chauds dans le milieu en protégeant le liquide ionique de la dégradation par cavitation directe.

X.4. Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le comportement des liquides ioniques sous ultrasons. Ainsi, nous avons déterminé les capacités calorifiques de LI hydrophobes jamais publiées à ce jour dans la littérature, tels que pour les MOPyrroNTf₂, OPyNTf₂ et EOPipNTf₂. Une étude comparative avec l'eau a montré que les LI sélectionnés ont une capacité calorifique trois fois plus faible en moyenne que celle de l'eau. Les puissances acoustiques ont été pour la première fois estimées en milieu liquide ionique. Malgré des valeurs très différentes de c_p pour l'eau et pour les LI, les puissances acoustiques mesurées pour une même puissance électrique sont quasiment identiques dans les deux milieux. L'élévation rapide de température du liquide ionique sous ultrasons peut mener à des effets très intéressants lorsqu'il est utilisé en tant que solvant pour des réactions en chimie organique.

Nous avons cependant montré que les liquides ioniques hydrophobes comportant l'anion NTf₂⁻ se décomposaient, à l'état de traces (< 1%), sous irradiation ultrasonore à basse fréquence. Les spectres de sonoluminescence ont confirmé que la cavitation avait bien lieu dans ces liquides ioniques hydrophobes à cations pyrrolidinium et pipéridinium. L'identification de divers composés organiques gazeux et des composés volatils à 70°C (température de l'échantillonneur espace de tête) contenus dans les liquides ioniques dégradés nous a conduits à proposer des mécanismes de dégradation de liquides ioniques

sous ultrasons. Toutes les impuretés identifiées résultent directement et uniquement de réactions de pyrolyse issues de l'implosion des bulles de cavitation et non de l'oxydation par des radicaux HO^\bullet . En effet, la quantité de HO^\bullet est négligeable en l'absence d'eau dans ces liquides ioniques hydrophobes séchés. Notre étude des produits de dégradation par pyrolyse des LI conduit à des résultats comparables à ceux observés dans le cas général de pyrolyse, conséquence de hautes températures, de hauts potentiels d'oxydoréduction ou d'irradiation ultrasonore. Ce travail pourra donc être utile à un grand nombre d'applications en chimie basées sur l'utilisation de liquides ioniques contenant l'anion NTf_2^- : chimie organique, sonochimie, catalyse, électrochimie, etc.

Enfin, nous avons proposé une méthode pratique pour réduire l'impact de la cavitation dans la phase liquide ionique en irradiant à un milieu biphasique eau/LI. Cette méthode ne nous permet pas encore de résoudre complètement les problèmes de recyclage rencontrés lors de l'époxydation ultrasonore d'oléfines en milieu liquide ionique. En effet, dans ce cas, nous sommes bien en présence d'une phase aqueuse mais également d'un oxydant, H_2O_2 (30% aqueux), qui peut également participer à la dégradation du liquide ionique d'après des expériences préliminaires analysées en spectrométrie UV-Visible.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les réactions d'époxydation d'oléfines occupent une place essentielle dans l'industrie chimique, notamment pour la formation d'intermédiaires réactionnels indispensables à la synthèse de nombreuses molécules. Dans le contexte actuel du développement durable, les voies de synthèse de ces composés doivent être réexaminées rapidement afin de respecter les nouvelles normes environnementales.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons montré que l'association des liquides ioniques en tant que solvants de réaction et des ultrasons à basse fréquence en tant que méthode d'activation non conventionnelle était efficace pour la réaction d'époxydation de plusieurs oléfines.

Nous avons tout d'abord optimisé, d'un point de vue à la fois environnemental et économique, la synthèse de différents liquides ioniques à base de cations imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et pipéridinium. L'étude des conditions expérimentales et l'utilisation d'indicateurs tels que le facteur E ou le paramètre EcoScale ont permis de mettre en évidence le respect de la majorité des douze principes de la chimie verte. D'autres voies de synthèse sont explorées au laboratoire afin de diminuer encore les temps de réaction et les quantités de déchets produits.

L'étude systématique des paramètres sonochimiques et leur évaluation, nous a permis de caractériser les dispositifs expérimentaux utilisés tels que les réacteurs cup-horn et différents types de sondes. Ces informations nous ont permis d'adapter spécifiquement les conditions expérimentales aux réactions chimiques réalisées sous ultrasons, en améliorant significativement l'efficacité sonochimique. Nous nous sommes particulièrement intéressés à un système cup-horn afin d'anticiper un éventuel passage à l'échelle semi-industrielle.

L'association synergique des liquides ioniques avec les ultrasons a permis de développer une méthode originale et efficace pour l'époxydation de doubles liaisons activées, désactivées ou encombrées. Le protocole expérimental élaboré met en œuvre un système oxydant bénin pour l'environnement, composé de H_2O_2 et NaHCO_3 (« Bicarbonate Activated Peroxide » ou système BAP) et une porphyrine de manganèse peu coûteuse et facile à synthétiser. Cette combinaison unique et facile à mettre en œuvre permet de préserver le catalyseur de l'oxydation et conduit à d'excellents rendements en des temps réduits. Dans ces conditions, le mécanisme de la réaction met en jeu le système BAP en association avec un intermédiaire porphyrinique ; ce mécanisme a été clairement démontré grâce à

l'époxydation énantiosélective du styrène qui constitue le premier exemple de catalyse asymétrique en milieu liquide ionique et sous ultrasons. La métalloporphyrine a été recyclée sans perte d'activité, mais le liquide ionique recyclé empoisonne le système oxydant lors du deuxième cycle d'époxydation.

Dans l'objectif de déterminer les limitations et d'y apporter des solutions, nous avons étudié l'impact des ultrasons sur cinq liquides ioniques hydrophobes. Pour la première fois, nous avons déterminé leurs puissances acoustiques et nous avons pu observer qu'elles sont comparables à celles de l'eau, même si les liquides ioniques chauffent en moyenne trois fois plus rapidement. Nous avons également identifié l'origine de la dégradation des liquides ioniques observée après irradiation ultrasonore à travers l'étude de la cavitation. En effet, la mise en évidence de la sonoluminescence et l'identification, à partir de méthodes analytiques avancées, des principales traces de produits de dégradation, nous ont permis de proposer des mécanismes de pyrolyse des liquides ioniques à l'interface ou à l'intérieur de la bulle de cavitation et d'identifier, pour un liquide ionique, tous les produits de dégradation inhérents.

Enfin, nous avons proposé une méthode efficace pour limiter la pyrolyse des liquides ioniques sous ultrasons. Pourtant, le recyclage du liquide ionique reste difficile car il semble dégradé par l'oxydant, lors de la réaction d'époxydation. Ces résultats préliminaires devront être complétés par des études plus détaillées afin de favoriser un recyclage intégral du système {catalyseur + liquide ionique}. Néanmoins, les résultats obtenus lors de l'étude de l'impact des ultrasons sur les liquides ioniques sont essentiels pour de nombreuses applications en chimie organique, mais également pour d'autres secteurs de la chimie utilisant les liquides ioniques soumis à des températures élevées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont fait l'objet de 4 publications dans des journaux scientifiques de rang A (3 publiées et 1 acceptée), de 2 publications en cours de rédaction et de 8 communications orales dans différents congrès internationaux.

Ce travail devra être élargi aux réactions d'oxydation en général et la combinaison liquides ioniques/ultrasons, synergique pour l'époxydation, a déjà été utilisée pour des réactions d'oxydation d'alcools. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et montrent la grande efficacité de cette combinaison ; les travaux ne sont pas décrits dans ce manuscrit

mais font l'objet d'une publication en cours de rédaction. Des réactions de coupure oxydante pourraient être envisagées via l'utilisation d'ultrasons haute fréquence qui favorisent les mécanismes réactionnels radicalaires.

Parallèlement, la caractérisation électrochimique de la porphyrine de manganèse dans le liquide ionique pourrait permettre de proposer un mécanisme d'oxydation plus détaillé afin de l'étayer.

Finalement, des études toxicologiques pourraient venir compléter ce travail et répondre à la question du quatrième des douze principes de la chimie verte concernant l'étude de la toxicité des composés organiques utilisés.

EXPERIMENTAL SECTION

Table of Contents:

ES1. General data.....	212
ES1.1. Chemical reagents	
ES1.2. Apparatus and general analysis	
ES2. Characterization of ultrasound experimental set up.....	213
ES2.1. Ultrasonic systems	
ES2.2. Calorimetric measurements	
ES2.3. Potassium iodide dosimetry	
ES3. Syntheses and characterisations of ionic liquids.....	213
ES3.1. Optimized syntheses of halogenated ionic liquids in silent conditions	
ES3.2. Optimized syntheses of NTf ₂ ⁻ based ionic liquids in silent conditions	
ES3.3. Optimized synthesis of EOPII from octyl iodide in silent conditions	
ES3.4. Optimized synthesis of EOPII involving NaI in silent conditions	
ES3.5. Synthesis of MOImBr under microwaves	
ES3.6. Metathesis in MOImNTf ₂ ionic liquid under ultrasound	
ES3.7. Density and viscosity measurements	
ES3.8. Determination of heat capacities	
ES3.9. Multibubble sonoluminescence of MOPyrroNTf ₂ and EOPII NTf ₂	
ES4. Porphyrins syntheses.....	223
ES4.1. Synthesis of tetraphenylporphyrin	
ES4.2. Preparation of Mn(TPP)OAc	
ES4.3. Preparation of Mn(T _{NO2} PP)OAc	
ES4.4. Preparation of $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped Mn chiral porphyrin B	
ES4.4.1. Precursors	
ES4.4.2. $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped Mn chiral porphyrin	
ES5. Achiral epoxidation reaction.....	225
ES5.1. Ultrasonic system	
ES5.2. General procedure for alkenes epoxidation under ultrasound	
ES5.3. GC and GC/MS analyses	
S6. Enantioselective epoxidation.....	227
ES6.1. Reaction with PhIO	
ES6.2. Reaction with H ₂ O ₂	
ES6.3. Apparatus and analysis	
S7. Characterization of degradation products.....	227
S7.1. Trace analysis of sulphur ions in the MOPyrroNTf ₂ degraded under ultrasound	
S7.2. Analysis of volatile compounds contained in the MOPyrroNTf ₂ degraded under ultrasound	

ES1. General data

ES1.1. Chemical reagents

1-methylpyrrolidine, 1-ethylpiperidine, 1-methylimidazole, pyridine, 1-butybromide, 1-octylbromide, cyclooctene, styrene, α -pinene, hydrogen peroxide (30%: wt% solution in water), imidazole, activated charcoal NORIT® Celite® 545, manganese(II) bromide, manganese(II) acetate, tin(II) chloride (dihydrate), *N,N*-diethylaniline, sodium hydride, imidazole, methanol, sodium bicarbonate, 2,6-lutidine, oxalyl chloride, *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA), methyl iodide, propionic acid, sodium acetate, potassium iodide, *tert*-butyllithium 1.5 M, (*R*)-(+)-2,2'-binaphtol, hydrochloric acid (37%) and sodium bicarbonate were purchased from Acros. Pyrrole was purchased from Alfa Aesar, benzaldehyde, dimethylformamide, THF and 2-nitrobenzaldehyde from Aldrich, cyclohexane and magnesium sulfate were obtained from Chimie-Plus Laboratories, dichloromethane and ethyl acetate from Carlo Erba Reagents, sodium iodide from Prolabo whereas LiNTf₂ was obtained from Solvionic.

Except for pyrrolidine, pyrrole, THF and TMEDA which were distilled under reduced pressure or on sodium, all chemicals were used without further purification.

Water for calorimetry and dosimetry measurements was purified by reverse-osmosis and used without mixing.

ES1.2. Apparatus and general analysis

¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded in CDCl₃ (Euriso-Top, Saint Aubin, France) at 23 °C using a Bruker DRX300 spectrometer, at 300 MHz and 75.5 MHz for ¹H and ¹³C respectively. Chemical shifts (δ) are reported in ppm relative to tetramethylsilane (TMS) and *J* values are given in Hz.

TLC was realized on aluminium sheets covered by Silica gel 60 F254 from Merck.

FTIR spectra were recorded on a Nicolet 380 spectrometer and reported in cm⁻¹ (ν_{\max}).

UV-Visible spectra were recorded on a Cary 50 Scan spectrophotometer from Varian: wavelengths of maximum absorptions (λ_{\max}) are reported in nm and molar extinction coefficients (ϵ_{λ}) in L.mol⁻¹.cm⁻¹.

HRMS analyses were obtained from the Centre Commun de Spectrométrie de Masse of the University of Lyon, on a MicroTOFQII electrospray ionization mass spectrometer from Bruker.

Si-HP PuriFlash® columns (50 μ m, 25 g, Interchim) associated with PuriFlash™ Minibox pump from Interchim were used for porphyrins purifications.

The water content in the hydrophobic ionic liquids was determined by Karl Fischer method on Metrohm 831KF coulometer.

ES2. Characterization of ultrasound experimental set up

ES2.1. Ultrasonic systems

Ultrasound was generated by a Digital Sonifier® generator from Branson (S-250D model, power of standby $P_0 = 68.7$ W). The resonance frequency of the low frequency transducer was $19.95 \text{ kHz} \pm 0.1 \text{ kHz}$ (Branson, 3 mm in diameter tapered microtip probe A and 500 mm in diameter ultrasonic probe B).

Cooling of the transducer was realized by a flow of air at a pressure of 1 bar. Two nominal electric powers of the generator (P_{elec}) were chosen for this study, 11.5 W and $22.9 \text{ W} \pm 0.2 \text{ W}$, measured with a wattmeter (Energy monitor 3000 from Voltcraft Plus). For comparison with silent conditions, electric powers were measured on an Ikamag® RET-G magnetic stirrer from IKA®. A Pirex® glass rounded cylindrical reactor (16.0 mm in diameter, 100 mm in height) was used with a liquid sonified volume of 3 mL and the cup-horn reactor (« Réacteur JS-2 », 60 mm diameter, 200 mm height) can hold up to 150 mL as liquid.

ES2.2. Calorimetric measurements

Calorimetry experiments were carried out in dry ionic liquids (water content < 50 ppm, measured by Karl Fischer coulometric titration) during 10 min as sonication time, according to a procedure described in the literature.⁵² Each experiment was at least triplicated under identical conditions. Temperatures were measured within about 0.1 °C by a Pt-100 resistance probe ($100.00 \text{ } \Omega$ at 0 °C; $119.40 \text{ } \Omega$ at 50 °C; $138.50 \text{ } \Omega$ at 100 °C) associated at a Fluke 45 Dual display multimeter.

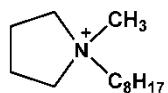
ES2.3. Potassium iodide dosimetry

The potassium iodide dosimetry was carried out as described in the literature,⁵² with a 0.1 mol.L^{-1} KI solution during 1 hour. I_3^- formation was monitored by a UV-Visible spectrophotometer at a wavelength of 355 nm ($\epsilon_{355\text{nm}}(\text{I}_3^-) = 26,303 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Each experiment was maintained at 25 °C using a Minichiller Huber cooling system (Offenburg, Germany) and was triplicated under the conditions described above.

ES3. Syntheses and characterisations of ionic liquids

ES3.1. Optimized syntheses of halogenated ionic liquids in silent conditions (1st step)

A solution of the appropriate amine (263 mmol, 1.15 equiv) in a selected solvent (120 mL) was degassed for 15 min by argon bubbling. Then, 1-alkylbromide (229 mmol, 1 equiv) was added and the resulting mixture was refluxed for 15 h under argon. Finally, the solvent was evaporated under reduced pressure (rotary evaporator). The residue was washed thoroughly with ethyl acetate ($3 \times 100 \text{ mL}$) and dried under reduced pressure to afford the first halogenated generation ionic liquid as an hygroscopic white solid (89%–98% yields).

MOPyrroBr (C₁₃H₂₈N⁺Br⁻):

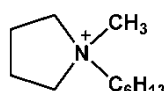
Solvent reaction: ethyl acetate.

Yield: 94% of an hygroscopic white solid.³³⁵

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.85-3.84 (4 H, m, N-CH₂ cycle), 3.68-3.64 (2 H, m, N-CH₂), 3.30 (3 H, s, N-CH₃), 2.31 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.83-1.73 (2 H, m, CH₂), 1.36-1.27 (10 H, m, 5 CH₂), 0.88 (3 H, t, *J* = 6.6 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 64.8, 64.5, 49.1, 32.0, 29.6, 29.4, 26.8 (2 C), 24.5, 22.9, 22.1 (2 C), 14.4.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2959, 2930 and 2862 (CH), 1469 (CH), 1135 (CN).

HMPyrroBr (C₁₁H₂₄N⁺Br⁻):

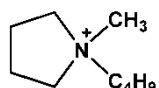
Solvent reaction: ethyl acetate.

Yield: 92% of an hygroscopic white solid.³³⁵

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.70 (4 H, m, N-CH₂ cycle), 3.51 (2 H, m, N-CH₂), 3.32 (3 H, s, N-CH₃), 2.30 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.79 (2 H, m, CH₂), 1.36 (6 H, m, 3 CH₂), 0.93 (3 H, m, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 64.8, 64.2, 49.9, 29.5, 29.1 (2 C), 24.2, 22.1, 21.2 (2 C), 14.2.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2969, 2932 and 2871 (CH), 1468 (CH), 1133 (CN).

BMPyrroBr (C₉H₂₀N⁺Br⁻):

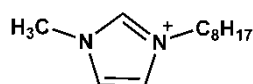
Solvent reaction: ethyl acetate.

Yield: 90% of an hygroscopic white solid.³³⁵

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.72 (4 H, N-CH₂ cycle), 3.51 (2 H, m, N-CH₂), 3.10 (3 H, s, N-CH₃), 2.33 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.82 (2 H, m, CH₂), 1.40-1.35 (2 H, m, CH₂), 1.01 (3 H, m, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 64.7, 64.5, 49.1, 26.4 (2 C), 22.2, 20.3 (2 C), 14.3.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2969, 2937 and 2881 (CH), 1467 (CH), 1133 (CN).

MOImBr (C₁₂H₂₃N₂⁺Br⁻):

Solvent reaction: ethanol.

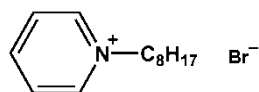
Yield: 98% of an hygroscopic white solid.³³⁶

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 9.03 (1 H, s, N-CH), 7.37 (2 H, dt, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 2 N-CH cycle), 4.27 (2 H, t, *J* = 7.5 Hz, N-CH₂), 4.10 (3 H, s, N-CH₃), 2.00-1.84 (2 H, m, CH₂), 1.33-1.25 (10 H, m, 5 CH₂), 0.87 (3 H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 136.7, 125.6, 123.0, 49.8, 36.1, 31.4, 29.7, 28.7, 27.9, 24.9, 22.4, 14.1.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3152 and 3121 (ar CH), 2957, 2926 and 2858 (CH), 1570 and 1469 (C=C), 1136 (CN).

OPyBr ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}^+\text{Br}^-$):



Solvent reaction: acetonitrile.

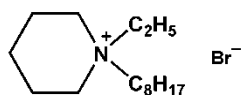
Yield: 89% of an hygroscopic white solid.³³⁷

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.96 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, 2 N-CH cycle), 8.64 (1 H, t, $J = 7.8$ Hz, CH cycle), 8.21 (2 H, t, $J = 6.8$ Hz, 2 CH cycle), 4.65 (2 H, t, $J = 7.8$ Hz, N-CH₂), 2.06 (2 H, m, CH₂), 1.31 (10 H, m, 5 CH₂), 0.96 (3 H, t, $J = 7.0$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 145.5, 144.3 (2 C), 128.5 (2 C), 62.3, 31.4 (2 C), 28.7, 28.6, 25.7, 22.3, 13.8.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3093 and 3074 (ar CH), 2961, 2935 and 2858 (CH), 1634 and 1471 (C=C), 1488 (CH), 1137 (CN).

EOPIPBr ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}^+\text{Br}^-$):



Solvent reaction: acetonitrile.

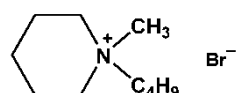
Yield: 90% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.42 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.27 (2 H, m, N-CH₂), 1.93 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.88 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.67 (2 H, m, CH₂), 1.38 (13 H, m, 10 CH₂, 1 CH₃), 0.96 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 59.9, 59.1, 54.5 (2 C), 32.5, 29.2, 29.1, 27.1, 23.1, 21.9, 21.0, 19.6 (2 C), 14.7, 8.3.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2962, 2932 and 2857 (CH), 1462 (CH), 1134 (CN).

BMPiPBr ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}^+\text{Br}^-$):



Solvent reaction: acetonitrile.

Yield: 96% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.41 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.22 (3 H, s, N-CH₃), 1.97 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.89 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.79 (2 H, m, CH₂), 1.45 (2 H, m, CH₂), 1.05 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 65.5 (2 C), 62.5, 48.9, 24.8, 21.9, 21.5, 21.4, 20.2, 14.2.

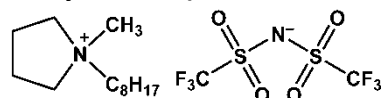
IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2965 and 2875 (CH), 1471 (CH), 1135 (CN).

ES3.2. Optimized syntheses of NTf_2^- based ionic liquids in silent conditions (2nd step)

The first halogenated generation ionic liquid (210 mmol, 1 equiv) was added to a solution of LiNTf_2 (210 mmol, 1 equiv) in distilled water (100 mL). The mixture was stirred at room temperature under argon atmosphere for 5 h and extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 50 mL). The combined organic phases were then washed with water (2 \times 15 mL),

brine (2×15 mL), and then dried over MgSO_4 . After filtration, the resultant mixture was stirred for 2 h with activated charcoal. A filtration on celite to remove charcoal and an evaporation under reduced pressure (rotary evaporator, then vacuum pump at 2.10^{-3} bar) afforded the colorless desired NTf_2^- based second generation ionic liquid (global yield for the 2 steps $> 80\%$).

MOPyrroNTf₂ ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}^+\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$):



Solvents reaction: ethyl acetate (1st step) ; water (2nd step).

Global yield: 89% of a clear oil.³³⁵

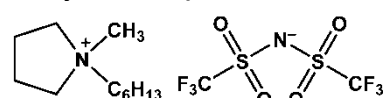
¹H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.57 (4 H, m, N-CH₂ cycle), 3.37 (2 H, m, N-CH₂), 3.06 (3 H, s, N-CH₃), 2.21 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.76-1.65 (2 H, m, CH₂), 1.33-1.20 (10 H, m, 5 CH₂), 0.82 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 119.7 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 321.7$ Hz), 64.1, 63.9, 47.7, 31.0, 28.3 (2 C), 25.6, 23.2, 21.9 (2 C), 20.8 (2 C), 13.4.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2954, 2930 and 2861 (CH), 1476 (CH), 1350 and 1186 (SO), 1135 (CN), 1055 (CF).

c_p (20 °C) = $1.308 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$; C_p (20 °C) = $625 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

HMPyrroNTf₂ ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}^+\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$):



Solvents reaction: ethyl acetate (1st step) ; water (2nd step).

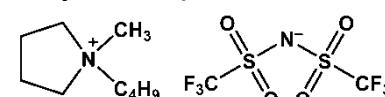
Global yield: 87% of a clear oil.³³⁸

¹H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.50 (4 H, m, N-CH₂ cycle), 3.31 (2 H, m, N-CH₂), 3.02 (3 H, s, N-CH₃), 2.25 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.71 (2 H, m, CH₂), 1.32 (6 H, m, 3 CH₂), 0.90 (3 H, m, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 119.9 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 321.2$ Hz), 64.2, 63.9, 47.9, 28.4, 28.3 (2 C), 23.3, 21.8, 20.2 (2 C), 13.2.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2966, 2930 and 2870 (CH), 1469 (CH), 1348 and 1180 (SO), 1135 (CN), 1055 (CF).

BMPyrroNTf₂ ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}^+\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$):



Solvents reaction: ethyl acetate (1st step) ; water (2nd step).

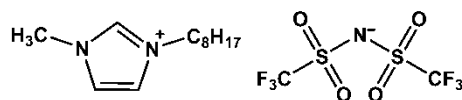
Global yield: 83% of a clear oil.

¹H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.48 (4 H, N-CH₂ cycle), 3.29 (2 H, m, N-CH₂), 3.00 (3 H, s, N-CH₃), 2.23 (4 H, m, 2 CH₂ cycle), 1.73 (2 H, m, CH₂), 1.41 (2 H, m, CH₂), 0.97 (3 H, m, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 119.7 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 321.2$ Hz), 64.4, 64.3, 48.0, 25.4 (2 C), 21.2, 19.3 (2 C), 13.0.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2970, 2937 and 2880 (CH), 1467 (CH), 1348 and 1178 (SO), 1134 (CN), 1050 (CF).

$$c_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 1.177\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}; C_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 497\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

MOImNTf₂ (C₁₂H₂₃N₂⁺C₂F₆NO₄S₂⁻):

 Solvents reaction: ethanol (1st step) ; water (2nd step).

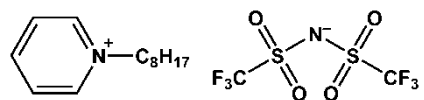
 Global yield: 93% of a clear oil.³³⁶

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 8.87 (1 H, s, N-CH), 7.32 (2 H, dt, J = 8.1, 1.7 Hz, 2 N-CH cycle), 4.10 (2 H, t, J = 7.5 Hz, N-CH₂), 3.88 (3 H, s, N-CH₃), 1.79 (2 H, m, CH₂), 1.22 (10 H, m, 5 CH₂), 0.79 (3 H, t, J = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 134.7, 122.6, 121.2, 118.6 (2 C, q, J_{C-F} = 321.1 Hz), 48.9, 35.0, 30.4, 28.8, 27.7, 27.6, 24.8, 21.3, 12.7.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3150 and 3120 (ar CH), 2959, 2927 and 2860 (CH), 1570 and 1468 (C=C), 1350 and 1185 (SO), 1136 (CN), 1056 (CF).

$$c_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 1.350\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}; C_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 642\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

OPyNTf₂ (C₁₃H₂₂N⁺C₂F₆NO₄S₂⁻):

 Solvents reaction: acetonitrile (1st step) ; water (2nd step).

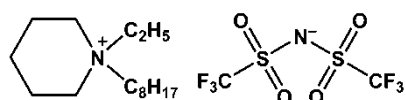
 Global yield: 84% of a clear oil.³³⁷

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 8.85 (2H, d, J = 6.8 Hz, 2 N-CH cycle), 8.47 (1 H, t, J = 7.8 Hz, CH cycle), 8.04 (2 H, t, J = 6.8 Hz, 2 CH cycle), 4.58 (2 H, t, J = 7.8 Hz, N-CH₂), 1.98 (2 H, m, CH₂), 1.25 (10 H, m, 5 CH₂), 0.83 (3 H, t, J = 7.0 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 145.5, 144.3 (2 C), 128.5 (2 C), 119.7 (2 C, q, J_{C-F} = 321.1 Hz), 62.3, 31.4 (2 C), 28.7, 28.6, 25.7, 22.3, 13.8.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3092 and 3074 (ar CH), 2961, 2934 and 2859 (CH), 1634 and 1470 (C=C), 1488 (CH) 1348 and 1181 (SO), 1138 (CN), 1053 (CF).

$$c_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 1.311\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}; C_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 619\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

EOPipNTf₂ (C₁₅H₃₂N⁺C₂F₆NO₄S₂⁻):

 Solvents reaction: acetonitrile (1st step) ; water (2nd step).

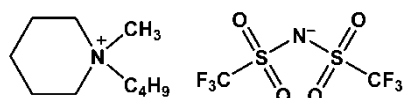
 Global yield: 85% of a clear oil.³⁰⁹

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.31 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.18 (2 H, m, N-CH₂), 1.86 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.74 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.62 (2 H, m, CH₂), 1.32 (13 H, m, 10 CH₂, 1 CH₃), 0.87 (3 H, t, J = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 119.8 (2 C, q, J_{C-F} = 321.4 Hz), 58.9, 58.3, 53.6 (2 C), 31.5, 28.8, 28.8, 26.1, 22.4, 21.2, 20.7, 19.4 (2 C), 13.9, 6.8.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2961, 2931 and 2857 (CH), 1461 (CH), 1351 and 1181 (SO), 1134 (CN), 1053 (CF).

$$c_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 1.434\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}; C_p (20\text{ }^\circ\text{C}) = 728\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

BMPipNTf₂ (C₁₀H₂₂N⁺C₂F₆NO₄S₂⁻):Solvents reaction: acetonitrile (1st step) ; water (2nd step).Global yield: 86% of a clear oil.³⁰⁹

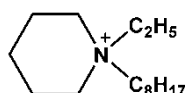
¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.30 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.02 (3 H, s, N-CH₃), 1.88 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.86 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.70 (2 H, m, CH₂), 1.39 (2 H, m, CH₂), 0.98 (3 H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ 120.2 (2 C, q, *J*_{C-F} = 321.5 Hz), 64.5 (2 C), 61.7, 48.1, 24.0, 21.1, 20.3 (2 C), 19.8, 13.7.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): *v*_{max}/cm⁻¹ 2965 and 2876 (CH), 1471 (CH), 1347 and 1185 (SO), 1131 (CN), 1051 (CF).

ES3.3. Optimized synthesis of EOPIPI ionic liquid from octyl iodide in silent conditions

A solution of 1-ethylpiperidine (20.3 mmol, 2.8 mL, 1 equiv) in ethanol (9.5 mL) was degassed for 15 min by argon bubbling. Then, 1-iodooctane (28.6 mmol, 5.2 mL, 1.4 equiv) was added and the resulting mixture was refluxed for 15 h under argon. Finally, the solvent was evaporated under reduced pressure (rotary evaporator). The residue was washed thoroughly with ethyl acetate (3 × 30 mL) and dried under reduced pressure (2.10⁻³ bar) to afford the first iodized generation ionic liquid (hygroscopic white solid, 6.66 g, 93% yield).

EOPIPI (C₁₅H₃₂N⁺I⁻):

Solvents reaction: ethanol.

Global yield: 93% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.61 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.48 (2 H, m, N-CH₂), 2.02 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.76 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.64 (2 H, m, CH₂), 1.34 (13 H, m, 10 CH₂, 1 CH₃), 0.89 (3 H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): 59.5, 59.1, 54.6 (2 C), 31.9, 29.2, 29.1, 26.5, 22.9, 21.7, 21.1, 19.9 (2 C), 14.3, 7.7.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): *v*_{max}/cm⁻¹ 2962, 2932 and 2855 (CH), 1458 (CH), 1134 (CN).

ES3.4. Optimized synthesis of EOPIPI ionic liquid involving NaI in silent conditions

A solution of 1-ethylpiperidine (20.3 mmol, 2.8 mL, 1 equiv) in ethanol (9.5 mL) was degassed for 15 min by argon bubbling. Then, chlorooctane (24.7 mmol, 4.2 mL, 1.2 equiv) with sodium iodide (20.3 mmol, 3.05 g, 1 equiv) was added and the resulting mixture was refluxed for 15 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, sodium chloride was filtered and the resulting filtrate was evaporated under reduced pressure (rotary evaporator). The residue was washed thoroughly with ethyl acetate (3 × 30 mL)

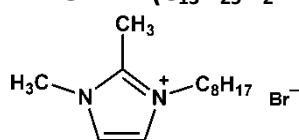
and dried under reduced pressure (2.10^{-3} bar) to afford the first iodized generation ionic liquid (hygroscopic white solid, 4.69 g, 65% yield).

ES3.5. Synthesis of MOImBr ionic liquid under microwaves

A solution of 1-methylimidazole (50.0 mmol, 4.0 mL, 1 equiv) and of bromooctane (51.0 mmol, 8.8 mL, 1.02 equiv) was prepared in quartz reactor. The mixture was submitted to microwave irradiation for 4 min until temperature reached 110 °C (Microsynth from Milestone, $P_{\max} = 100$ W). After cooling at room temperature, the mixture was washed with cyclohexane (2 x 5 mL) and ethyl acetate (2 x 5 mL). Methanol was added at the combined organic phases and the resulting mixture was stirred for 2 h with activated charcoal. A filtration on celite to remove charcoal and evaporation under reduced pressure (rotary evaporator, then vacuum pump at 2.10^{-3} bar) afforded the colorless desired MOImBr (white solid, 13.8 g, 82% yield).

All syntheses of halogenated ionic liquids can be done according to the same procedure under microwaves

MMOImBr ($C_{13}H_{25}N_2^+Br^-$):



No solvent.

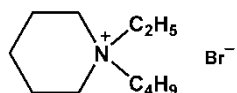
Yield: 84% of an hygroscopic white solid.³³⁹

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.72 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz, N-CH), 7.43 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz, N-CH), 4.16 (2 H, t, $J = 7.5$ Hz, N-CH₂), 4.01 (3 H, s, N-CH₃), 2.78 (3 H, s, CH₃), 1.82-1.75 (2 H, m, CH₂), 1.29-1.21 (10 H, m, 5 CH₂), 0.84 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 75.5 MHz): δ 151.7, 122.8, 121.9, 49.9, 35.2, 31.4, 29.8, 28.7, 28.6, 25.7, 22.3, 13.7, 10.1.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): ν_{\max}/cm^{-1} 3151 and 3121 (ar CH), 2960, 2927 and 2861 (CH), 1570 and 1469 (C=C), 1136 (CN).

BEPIPBr ($C_{11}H_{24}N^+Br^-$):



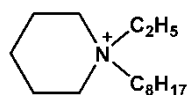
Solvent reaction: acetonitrile.

Yield: 66% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 3.58 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.38 (2 H, t, N-CH₂), 1.78 (6 H, m, CH₂ cycle), 1.60 (2 H, m, CH₂), 1.39 (2 H, m, CH₂), 1.29 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₂), 0.93 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 75.5 MHz): δ 58.6 (2 C), 57.6, 53.8, 23.5, 20.7, 19.9 (2 C), 19.8, 13.7, 8.8.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): ν_{\max}/cm^{-1} 2954, 2931 and 2875 (CH), 1471 (CH), 1135 (CN).

EOPIpCl ($C_{15}H_{32}N^+Cl^-$):

Solvent reaction: ethanol.

Yield: 18% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 3.41 (6 H, m, 3 N- CH_2), 3.25 (2 H, m, N- CH_2), 1.92 (4 H, m, CH_2 cycle), 1.81 (2 H, m, CH_2 cycle), 1.62 (2 H, m, CH_2), 1.31 (13 H, m, 10 CH_2 , 1 CH_3), 0.89 (3 H, t, J = 6.7 Hz, CH_3).

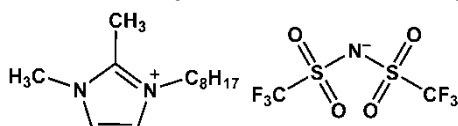
^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 75.5 MHz): δ 56.0, 59.3, 54.2 (2 C), 32.1, 29.1, 28.8, 27.0, 23.0, 21.2, 21.0, 19.3 (2 C), 14.2, 8.1.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): ν_{max}/cm^{-1} 2961, 2932 and 2857 (CH), 1461 (CH), 1134 (CN).

ES3.6. Metathesis in MOImNTf₂ ionic liquid under ultrasound

A solution of MOImBr (24.5 mmol, 6.74 g, 1 equiv) and LiNTf₂ (29.4 mmol, 8.44 g, 1.2 equiv) in water (20 mL) was irradiated in an ultrasonic bath (40 kHz, P_{elec} = 35 W) during 0.5 h. Then, the resulting mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 5 mL). The combined organic phases were then washed with water (2 x 5 mL) and brine (2 x 5 mL), and then dried over $MgSO_4$. After filtration, the resultant mixture was stirred for 2 h with activated charcoal. A filtration on celite to remove charcoal and an evaporation under reduced pressure (rotary evaporator, then vacuum pump at 2.10^{-3} bar) afforded the colorless desired MOImNTf₂ ionic liquid with 76% yield.

All metathesis of halogenated ionic liquids to NTf₂⁻ based ionic liquids can be done according to the same procedure under ultrasound.

MMOImNTf₂ ($C_{13}H_{25}N_2^+ C_2F_6NO_4S_2^-$):

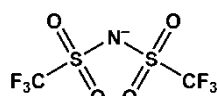
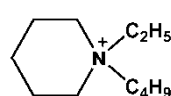
Solvent reaction: water (0.5 h).

Yield: 84% of a clear oil.³³⁹

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.66 (1 H, d, J = 1.9 Hz, N-CH), 7.33 (1 H, d, J = 1.9 Hz, N-CH), 4.03 (2 H, t, J = 7.5 Hz, N- CH_2), 3.91 (3 H, s, N- CH_3), 2.68 (3 H, s, CH_3), 1.66 (2 H, m, CH_2), 1.21 (10 H, m, 5 CH_2), 0.80 (3 H, t, J = 6.7 Hz, CH_3).

^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 75.5 MHz): δ 145.7, 120.3, 121.1, 118.6 (2 C, q, J_{C-F} = 320.8 Hz), 48.9, 35.0, 31.0, 29.4, 28.1 (2 C), 25.1, 22.1, 13.1, 9.5.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): ν_{max}/cm^{-1} 3151 and 3120 (ar CH), 2958, 2927 and 2861 (CH), 1570 and 1467 (C=C), 1350 and 1185 (SO), 1135 (CN), 1055 (CF).

BEPipNTf₂ ($C_{11}H_{24}N^+ C_2F_6NO_4S_2^-$):

Solvent reaction: water (2.5 h).

Yield: 75% of an hygroscopic white solid.³⁰⁹

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.27 (6 H, m, 3 N-CH₂), 3.15 (2 H, t, N-CH₂), 1.83 (4 H, m, CH₂ cycle), 1.68 (2 H, m, CH₂ cycle), 1.59 (2 H, m, CH₂), 1.36 (2 H, m, CH₂), 1.26 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₂), 0.95 (3 H, t, $J = 6.7$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 75.5 MHz): δ 120.2 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 320.4$ Hz), 58.6 (2 C), 57.6, 53.8, 23.5, 20.7, 19.9 (2 C), 19.8, 13.7, 8.8.

IR (ATR, ZnSe crystal, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2954, 2931 and 2875 (CH), 1471 (CH), 1351 and 1181 (SO), 1135 (CN), 1054 (CF).

ES3.7. Density and viscosity measurements

The density measurements were performed with a DSA 5000 thermo-regulated digital densimeter (Anton Paar). The apparatus measures densities using an oscillating U-tube with an accuracy of $0.00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and temperature controlled to within 0.001°C .

All measurements were conducted at $20.005 \pm 0.004^\circ\text{C}$. The density was calculated from the quotient of the period of oscillations of the U-tube and the reference oscillator: $\text{density} = K_A \times Q^2 \times f_1 - K_B + f_2$, where K_A and K_B are constants specific to the apparatus, Q is the quotient of the period of oscillation of the U-tube divided by the period of oscillation of the reference oscillator and f_1 and f_2 are correction terms for temperature, viscosity and non-linearity.

All rheological measurements were performed using an AMVn automated microviscosimeter (Anton Paar). The apparatus measures viscosities in a 0.3–2500 mPa.s range using the rolling ball/falling ball principle, which consists in measuring ball rolling time in a diagonally mounted glass capillary filled with the sample. Ball rolling time was measured with an accuracy of 0.002 s at a temperature controlled to within 0.001°C .

All measurements were made at 20.00°C with a 70° inclination angle of the capillary, and the dynamic viscosity (η) was calculated using the formula $\eta = K_1 \times (\rho_K - \rho_P) \times t_1$, where K_1 is the calibration constant of the measuring system, ρ_K is the ball density, ρ_P is the density of the measured sample and t_1 is the ball rolling time.

ES3.8. Determination of heat capacities

A heat flux type differential scanning calorimeter (Diamond DSC from PerkinElmer) was used to measure the heat capacity. DSC measurements of all samples were carried out in the temperature range 267–385 K under a nitrogen flow rate. A disc of sapphire was used as heat capacity standard and temperature calibration was performed with indium and octadecane samples.

The sample was pre-heated at 403 K for one hour in the DSC cell before the measurement to remove absorbed moisture, if any. Heat capacity measurements consisted in a set of three runs, repeated twice for each ionic liquid. After a 2 min isothermal segment at 267 K,

the 13–18 mg sample was heating at 10 K.min^{-1} up to 385 K. The accuracy of the sample weight is of 0.1 mg.

ES3.9. Multibubble sonoluminescence of MOPyrroNTf₂ and EOPipNTf₂ ionic liquids

The reactor used for measurements of multibubble sonoluminescence spectra has been specifically designed and optimized at the LCME. This cylindrical stainless steel reactor allows performing ultrasonic irradiations on a small volume of liquid (30 mL) in a medium hermetically closed thanks to a plug adapted for screwing of a 13 mm diameter ultrasonic probe. Input is used to circulate an inert gas (argon) and output is directly connected to a quadrupole mass spectrometer (ProLab 300 from Thermo Fisher Scientific) for detection of volatile products in the head gas. The reactor is fully cooled by an efficient coil pipe system circulating inside of the reactor walls. A type K (chromel-alumel) thermocouple directly dipped into the solution measures the temperature of the medium during the experiment. The reactor vessel with its internal diameter of 30 mm and its height of 51 mm can receive about 30 mL of liquid. The measurement of sonoluminescence is achieved through the screwed window of quartz (20 mm diameter and 2 mm thick).

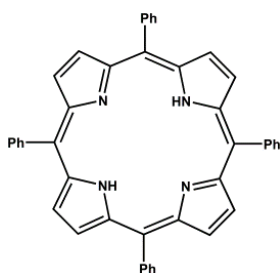
The experimental setup for measuring the MBSL spectra is described in detail in this reference³⁴⁰ though with another reactor. The ultrasound probe used was a 13 mm diameter tapped horn operating at a frequency of 20 kHz. Ultrasound was generated by a Vibra CellTM 75041 from Fisher Bioblock Scientific ($P_{\text{elec}} = 80 \text{ W}$) and acoustic powers in ionic liquids ($P_{\text{acous.vol}}$ (MOPyrroNTf₂) = 438 W.L^{-1} and $P_{\text{acous.vol}}$ (EOPipNTf₂) = 487 W.L^{-1}) were determined by calorimetry. The temperature of the sample was kept constant during measurements (15 °C) thanks to internal cooling system of the reactor, connected to a cryostat.

Spectroscopic measurements were performed in the range of 200–700 nm with a spectrometer (SP 2356i, Roper Scientific) coupled to a liquid-nitrogen-cooled charge-coupled-device camera (SPEC10-100BR with UV coating, Roper Scientific). The spectrometer was equipped with two gratings: 300 gr/mm blz.300 nm and 150gr/mm blz.500 nm. For measurements in the visible range a high-pass filter at 320 nm was utilized. The light source was imaged onto the entrance slit of the spectrometer through a quartz window using parabolic Al-coated mirrors. The wavelength calibration was performed with a Hg(Ar) pen ray light source (LSP 035, LOT). All spectra were acquired at a slot width of 500 μm with an exposure time of 300 s. They were corrected for background noise and for the quantum efficiencies of gratings and CCD.

All measurements of multibubble sonoluminescence were performed in the LSFC, at the Institut de Chimie Séparative de Marcoule (Bagnols-sur-Cèze, France).

ES4. Porphyrins syntheses

ES4.1. Synthesis of tetraphenylporphyrin



Tetraphenylporphyrin (TPP) was prepared from pyrrole and benzaldehyde in propionic acid according to the literature method.^{245,341}

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 8.76 (8 H, s, H β), 8.16-8.12 (8 H, m, H_{ar}), 7.69-7.64 (12 H, m, H_{ar}), -2.84 (2 H, s, NH).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm 417 (Soret), 514 (Q₁), 549 (Q₂), 590 (Q₃) and 647 (Q₄); (ϵ /L.mol⁻¹.cm⁻¹ 430,000; 17,800; 7,600; 5,400 and 5,600).

ES4.2. Preparation of Mn(TPP)OAc

TPP (732 μ mol, 450 mg, 1 equiv), CH₃COONa (4.4 mmol, 360 mg, 6 equiv) and manganese acetate (11.0 mmol, 1.9 g, 15 equiv) were refluxed in glacial acetic acid (50 mL) under an argon atmosphere for 3 h. Complexation reaction was monitored by TLC. After evaporation of the solvent under reduced pressure (rotary evaporator), the residue was solubilized in CH₂Cl₂ and filtered through a 10 cm high alumina pad to remove the remaining TPP free base in the first fraction, before increasing the polarity of the eluent with EtOH and collect the porphyrin manganese complex as a greenish band. Then, the solvents were evaporated and the solid was dried under reduced pressure (2.10⁻³ mbar) to afford 517 mg of Mn(TPP)OAc as green crystals in 97% yield.

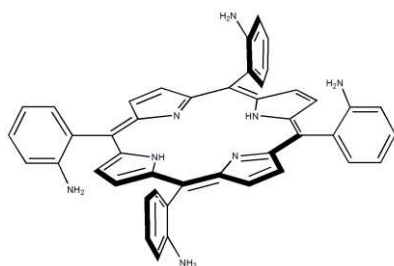
ES4.3. Preparation of Mn(T_{NO2}PP)OAc

T_{NO2}PP (440 μ mol, 0.35 g, 1 equiv) prepared according the litterature,³⁴² CH₃COONa (1.76 mmol, 144 mg, 4 equiv) and manganese acetate (4.40 mmol, 761 mg, 10 equiv) were refluxed in glacial acetic acid under (25 mL) argon atmosphere for 5 h. Complexation reaction was monitored by TLC. After evaporation of the solvent under reduced pressure (rotary evaporator), the residue was solubilized in CH₂Cl₂ and filtered through a 10 cm high alumina pad to remove the remaining T_{NO2}PP free base in the first fraction, before increasing the polarity of the eluent with EtOH and collect the porphyrin manganese complex as a greenish band. Then, the solvents were evaporated and the solid was dried under reduced pressure (2.10⁻³ mbar) to afford 116 mg of Mn(T_{NO2}PP)OAc as green crystals in 29% yield.

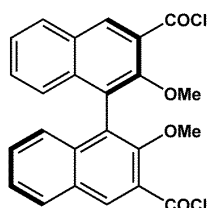
ES4.4. Preparation of $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphtyl-strapped Mn chiral porphyrin B

ES4.4.1. Precursors

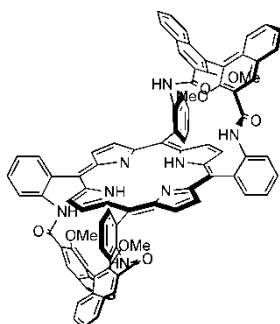
$\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP free base and MeO-substituted binaphtyl diacid chloride were prepared according to Collman method.²⁶⁸

$\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP free base ($C_{44}H_{34}N_8$):

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.90 (8 H, s, CH), 7.83 (4 H, d, J = 7.7 Hz, phenyl CH), 7.60 (4 H, t, J = 7.7 Hz, phenyl CH), 7.16 (4 H, t, J = 7.4 Hz, phenyl CH), 7.11 (4 H, d, J = 8.0 Hz, phenyl CH), 3.55 (8 H, s, NH_2), -2.68 (2 H, s, -NH).

MeO-substituted binaphthyl diacid ($C_{24}H_{16}O_6Cl_2$):

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.96 (2 H, s, CH), 8.08 (2 H, d, J = 8.1 Hz, CH), 7.56 (2 H, t, J = 7.8 Hz, CH), 7.45 (2 H, t, J = 7.0 Hz, CH), 7.17 (2 H, d, J = 8.4 Hz, CH), 3.42 (6 H, s, OCH_3).

ES4.4.2. $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped Mn chiral porphyrin **\Rightarrow Preparation of $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped free base porphyrin ($C_{92}H_{62}N_8O_8$)**

The $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped free base porphyrin was prepared according to Collman method.²⁶⁸

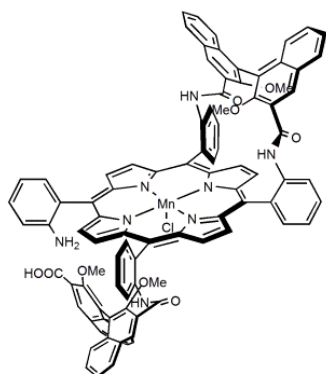
35% yield.

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 300 MHz): δ 11.85 (2 H, s), 9.11 (2 H, d, J = 8.0 Hz), 8.86 (6 H, m), 8.69 (4 H, s), 8.40 (2 H, d, J = 6.7 Hz), 8.33 (2 H, d, J = 6.7 Hz), 8.00 (2H, s), 7.96-7.85 (4 H, m), 7.82 (2 H, d, J = 6.7 Hz), 7.69 (2 H, t, J = 6.7 Hz), 7.64 (2 H, s), 7.35-7.20 (8 H, m), 7.06 (2 H, t, J = 6.6 Hz), 6.93 (2 H, t, J = 6.6 Hz), 6.74 (2 H, t, J = 6.7 Hz), 6.51 (2 H, d, J = 6.6 Hz), 6.35 (2 H, d, J = 6.7 Hz), 2.96 (6 H, s), -0.65 (6 H, s), -2.93 (2 H, s).

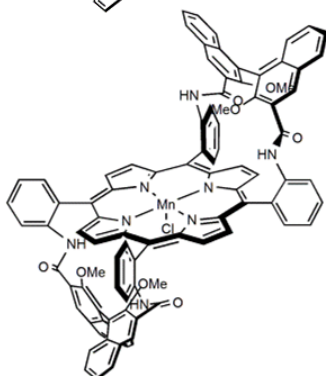
 \Rightarrow Preparation of $\beta\alpha\alpha$ (binaphthyl)- β (binaphthyl carboxylic acid)- $\beta(NH_2)$ strapped Mn porphyrin A and $\alpha\alpha\beta\beta$ bis-binaphthyl-strapped Mn porphyrin B:

A mixture of $\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP (0.37 mmol, 250 mg, 1 equiv), $MnBr_2$ (3.45 mmol, 740 mg, 9.3 equiv), 2,6-lutidine (6.48 mmol, 0.75 mL, 17.5 equiv) in freshly distilled THF (30 mL) was stirred under argon for 36 h at 23 °C. Metallation reaction was monitored by TLC. This mixture was brought out and stirred under air for 3 h. The solvent was removed under vacuum and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 and filtered to remove the manganese salt. The CH_2Cl_2 layer was washed with aqueous NH_4Cl solution, dried over $MgSO_4$ and concentrated to give $Mn(\alpha\alpha\beta\beta$ -TAPP)Cl.

In absence of air, anhydrous THF (200 mL, freshly distilled from sodium) and *N,N*-diethylaniline (0.36 mL) were added to $\text{Mn}(\alpha\alpha\beta\beta\text{-TAPP})\text{Cl}$. The freshly prepared diacid chloride in THF (12 mL, freshly distilled) was added to the mixture cooled at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ by a syringe pump over 1.5 h. The mixture was allowed to stir at room temperature overnight. THF was removed by rotary evaporation and the residue was taken up in CH_2Cl_2 and washed with water ($3 \times 25\text{ mL}$) and brine ($2 \times 25\text{ mL}$). After dried with Na_2SO_4 , the solution was filtered on celite and reduced to dryness. The residue was separated into two successive chromatography columns (eluant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100/0$ to $80/20$). The solution was stirred with NaCl, filtered, reduced and dried under vacuum to give the desired metalloporphyrin **A** (201 mg, 37% yield) and metalloporphyrin **B** (40 mg, 7% yield).



Metalloporphyrin A: MS (ESI^+) $m/z = 1478.4$ (M-Cl^+) for $\text{C}_{92}\text{H}_{57}\text{ClMnN}_8\text{O}_7$ (ESI^+); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 470 (Soret), 570 (Q_1) and 759 (Q_2) ; ($\epsilon/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 36,400 ; 4,400 and 500).



Metalloporphyrin B: HRMS $m/z = 1459.3909$ (M-Cl^+) for $\text{C}_{92}\text{H}_{60}\text{ClMnN}_8\text{O}_8$ (ESI^+); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 480 (Soret), 580 (Q_1) and 615 (Q_2) ; ($\epsilon/\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 38,200 ; 4,800 and 3,200).

ES5. Achiral epoxidation reaction

ES5.1. Ultrasonic system

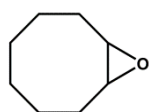
Ultrasound was generated by the Digital Sonifier® S-250D from Branson previously described in “ES2. Characterization of ultrasound experimental set up” section (see p.213). The 3 mm diameter tapered microtip probe A operated at a frequency $f = 20\text{ kHz}$ and an acoustic power density in water $P_{\text{acous.vol}} = 0.79\text{ W.mL}^{-1}$. Reaction medium was maintained at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ thanks to a Minichiller Huber cooling system (Offenburg, Germany).

ES5.2. General procedure for alkenes epoxidation under ultrasound

$\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ ($1.5\text{ }\mu\text{mol}$, 1.1 mg , $1.5\text{mol}\%$) was dissolved in 3 mL of solvent (ionic liquids or acetonitrile) under sonication for 2 min. Imidazole ($15\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 mg , $15\text{mol}\%$), sodium

bicarbonate (0.25 mmol, 21.0 mg, 0.25 equiv) and alkene (1.0 mmol, 0.13 mL, 1 equiv) were added to the solution at 25 °C. Hydrogen peroxide (2.5 mmol, 0.25 mL, 2.5 equiv, 30%-wt% solution in water) was added under ultrasonic irradiation. Additional amounts of sodium bicarbonate (0.25 mmol, 21 mg, 0.25 equiv) and hydrogen peroxide (2.5 mmol, 0.25 mL, 2.5 equiv) were added portion-wise every 15 min over 1 h. After 1 h of sonication, the reaction mixture was thoroughly washed with an ether/cyclohexane (3:2 v/v) mixture (5 × 2 mL) to extract the remaining olefin and the newly formed products. The ether/cyclohexane phase was analyzed by gas chromatography, based on starting olefin.

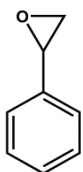
Cyclooctene oxide ($C_8H_{14}O$):



83 mg, 66% isolated yield (solvent: MOPyrroNTf₂).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 2.89 (2 H, m), 2.13 (2 H, m), 1.60-1.48 (8 H, m), 1.40-1.20 (2 H, m).

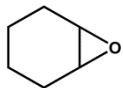
Styrene oxide (C_8H_8O):



89 mg, 74% isolated yield (solvent: MOPyrroNTf₂).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 7.27 (5 H, m), 3.82 (1 H, m), 3.10 (1 H, m), 2.75 (1 H, m).

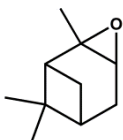
Cyclohexene oxide ($C_6H_{10}O$):



89 mg, 91% isolated yield (solvent: MOPyrroNTf₂).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.11 (2 H, m), 1.94-1.85 (4 H, m), 1.42 (2 H, m), 1.24 (2H, m).

α-pinene oxide ($C_{10}H_{16}O$):



59 mg, 39% isolated yield (solvent: MOPyrroNTf₂).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300 MHz): δ 3.07 (1 H, m), 2.01-1.92 (4 H, m), 1.71-1.65 (2 H, m), 1.34-1.29 (6 H, m, 2 CH₃), 0.94 (3 H, s, CH₃).

ES5.3. GC and GC/MS analyses

Gas chromatography was performed on a GC9000series gas chromatograph from Fisons Instruments using flame-ionization detector and equipped with an UB1P capillary column (dimethylpolysiloxane 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) from Interchim. The program used a temperature ramp of 20 °C.min⁻¹ from 50 °C to 180 °C and then an isothermal temperature of 180 °C (15 min). Mass spectra were recorded on a HP 5973 MSD coupled to a HP 6890 GC and equipped with an Optima 5 capillary column (dimethylpolysiloxane 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) from Macherey-Nagel.

S6. Enantioselective epoxidation

ES6.1. Reaction with PhIO

Chiral porphyrin **A** or **B** (1.5 μ mol, 2.5 mg, 1.5mol%), imidazole (15 μ mol, 1.0 mg, 15mol%) and styrene (1.0 mmol, 0.13 mL, 1 equiv) were stirred in dichloromethane (2.5 mL) at 2 °C. PhIO (10 mmol, 2.2 g, 10 equiv) was added under ultrasonic irradiation. Additional amount of PhIO (10 mmol, 2.2 g, 10 equiv) was added after 0.5 h. After 1 h of reaction, the reaction mixture was thoroughly washed with an ether/cyclohexane (3:2 v/v) mixture (5 \times 2 mL) to extract the remaining olefin and the newly formed products. Conversions of 82% and 95%, respectively from porphyrin **A** and porphyrin **B**, were obtained by achiral gas chromatography and *ee* of 32% and 64% were determined by chiral gas chromatography.

ES6.2. Reaction with H₂O₂

Chiral porphyrin **B** (1.5 μ mol, 1.1 mg, 1.5mol%) was dissolved in 2.5 mL of MOPyrroNTf₂ ionic liquid under sonication for 2 min. Imidazole (15 μ mol, 1.0 mg, 15mol%), sodium bicarbonate (0.12 mmol, 10.1 mg, 0.12 equiv) and styrene (1.0 mmol, 0.13 mL, 1 equiv) were added to the solution maintained at 7 °C. Hydrogen peroxide (2.5 mmol, 0.25 mL, 2.5 equiv, 30%-wt% solution in water) was added under ultrasonic irradiation. After 10 min of sonication, the reaction mixture was thoroughly washed with an ether/cyclohexane (3:2 v/v) mixture (5 \times 2 mL) to extract the remaining olefin and the newly formed products. 51% of (*S*)-styrene oxide were determined by achiral gas chromatography and enantiomeric excesses of 26% was determined by achiral chiral gas chromatography.

ES6.3. Apparatus and analysis

Enantiomeric excesses were determined by AutoSystem XL GC from Perkin Elmer with Rt- β DEXm chiral capillary column (permethylated β -cyclodextrin doped into 14% cyanopropylphenyl / 86% dimethyl polysiloxane, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) from Restek, with the Azur 5.0 software. The program used is an isothermal temperature of 70 °C (40 min), then a temperature ramp of 0.5 °C / min to 200 °C: (*R*)-styrene oxide was detected at 58.5 min after injection and (*S*)-styrene oxide at 59.5 min.

S7. Characterization of degradation products

S7.1. Trace analysis of sulphur ions in the MOPyrroNTf₂ degraded under ultrasound

Analysis of sulfite and sulfate ions were performed by ion chromatography (IC) on a Dionex DX-500 system with a gradient of elution (Dionex AG11-HC guard column, Dionex AS11-HC column, NaOH elution gradient, self-suppression ASRS 4mm-300, injection loop of 100 μ L). The standard solutions of sulfite and the samples to analyze were diluted in a solution of D-mannitol in order to block the oxidation of sulfate ions.

Thiosulfate ions were analyzed by ion chromatography on an isocratic Dionex DX-100 system (Dionex AS11 column, NaOH eluent, self-suppression ASRS 4mm-300, injection loop of 200 μL).

Trace analyses of sulphur ions were obtained from the Service Central d'Analyse (Solaize, France).

t_0 : $[\text{SO}_4^{2-}] = 6.5 \text{ ppm}$; $[\text{SO}_3^{2-}] = 5.5 \text{ ppm}$; $[\text{SCN}^-] < 1 \text{ ppm}$.

t_{3h} : $[\text{SO}_4^{2-}] = 70.0 \text{ ppm}$; $[\text{SO}_3^{2-}] = 5.0 \text{ ppm}$; $[\text{SCN}^-] < 1 \text{ ppm}$.

t_{10h} : $[\text{SO}_4^{2-}] = 34.0 \text{ ppm}$; $[\text{SO}_3^{2-}] = 15.2 \text{ ppm}$; $[\text{SCN}^-] = 17.0 \text{ ppm}$.

S7.2. Analysis of volatile compounds contained in the MOPyrroNTf₂ degraded under ultrasound

Volatile compounds contained in degraded MOPyrroNTf₂ ionic liquid were retrieved by head-space techniques, then separated and identified by gas chromatography coupled to mass spectrometry. These analyses were performed at PerkinElmer laboratory (Courtaboeuf, France).

Head space (TurboMatrix HS 40 from PerkinElmer) was set to an oven temperature of 70 °C, the needle at 120 °C and the transfer line at 180 °C. Mass spectra were recorded on a Clarus SQ 8 (PerkinElmer, Electron Impact Ionization, transfer line at 250 °C, ion source at 200 °C) coupled to a Clarus 580 Gas Chromatography (PerkinElmer, injector at 180 °C, Helium 17 psi -from head space instrument-, split rate flow of 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) equipped with an Elite 624 capillary column (dimethylpolysiloxane 94%, cyanopropylphenyl 6%, 60 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$) from PerkinElmer. After 2 min at 40 °C, the program used a temperature ramp of 5 °C min^{-1} to 230 °C holding for 10 min. GC chromatograms and MS spectra for each peak were obtained for pure MOPyrroNTf₂ ionic liquid and for degraded MOPyrroNTf₂ after 3 h and 10 h sonication.

ANNEXES

Annexe 1:

Les 12 principes de la chimie verte ⁷

1. Prévention
2. Economie d'atomes
3. Développement de méthodes de synthèse moins dangereuses
4. Conception de produits chimiques moins toxiques
5. Limitation de l'utilisation de solvants
6. Minimisation de la dépense énergétique
7. Utilisation des ressources renouvelables
8. Diminution du nombre d'étapes réactionnelles
9. Passage de préférence par des procédés catalytiques
10. Conception de produits en vue de leur dégradation finale
11. Suivi et contrôle en temps réel des procédés afin d'éviter toute pollution
12. Minimisation des risques d'accidents

Annexe 2:

Les 24 principes interconnectés de la chimie verte et de l'ingénierie verte ¹⁹

« IMPROVEMENTS PRODUCTIVITY »

Principles of Green Chemistry

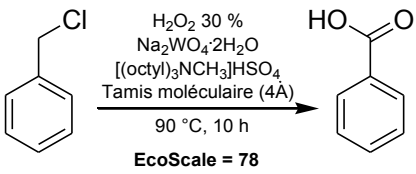
- P** – Prevent wastes
- R** – Renewable materials
- O** – Omit derivatization steps
- D** – Degradable chemical products
- U** – Use safe synthetic methods
- C** – Catalytic reagents
- T** – Temperature, Pressure ambient
- I** – In-process Monitoring
- V** – Very few auxiliary substances
- E** – E-factor, maximize feed in product
- L** – Low toxicity of chemical products
- Y** – Yes it's safe

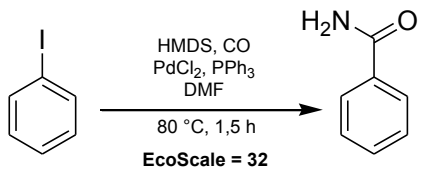
Principles of Green Engineering

- I** – Inherently non-hazardous and safe
- M** – Minimize material diversity
- P** – Prevention instead of treatment
- R** – Renewable material and energy inputs
- O** – Output-led design
- V** – Very simple
- E** – Efficient use of mass, energy, space and time
- M** – Meet the need
- E** – Easy to separate by design
- N** – Networks for exchange of local mass and energy
- T** – Test the life cycle of the design
- S** – Sustainability throughout product life cycle

Annexe 3 :

Exemples de calculs d'EcoScale pour l'oxydation de l' α -chlorotoluène et la synthèse du benzamide³²⁻³⁴

Oxydation de l' α -chlorotoluène	
	
Paramètres	Pénalités
1. Rendement : 87 %	6
2. Prix des composés	
H ₂ O ₂ (30 %, 4,1 mL, 36 mmol)	0
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (66 mg, 0,2 mmol)	0
[(Octyl) ₃ NCH ₃]HSO ₄ (93 mg, 0,2 mmol)	0
Tamis moléculaire 4A (100 mg)	0
3. Sécurité	
α -chlorotoluène (T)	5
4. Mise en œuvre	
Addition goutte à goutte de H ₂ O ₂	1
5. Température/Temps	
90 °C, 10 h	3
6. Traitement et purification	
Extraction avec EtOAc	3
Lavage à Na ₂ S ₂ O ₄ aqueux	3
Séchage sur MgSO ₄	0
Evaporation de EtOAc	0
Cristallisation à l' hexane	1
Total des points de pénalité	22

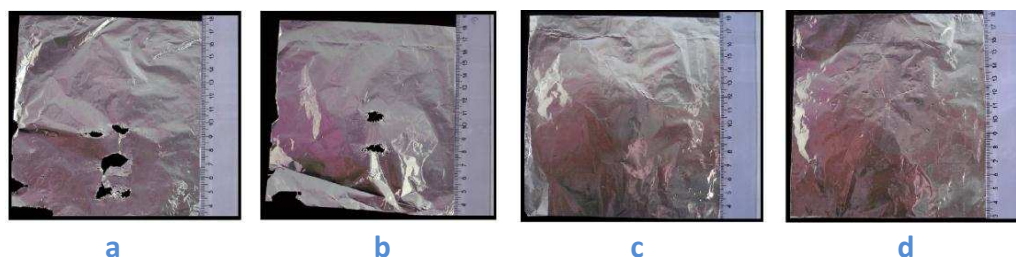
Synthèse du benzamide	
	
Paramètres	Pénalités
1. Rendement : 76 %	12
2. Prix des composés	
HMDS (4 équiv.)	0
CO (en excès)	0
PdCl ₂ (0,03 équiv.)	0
DMF	0
3. Sécurité	
HMDS (F), CO (T, F+), PPh ₃ (N), Bromobenzène (N)	15+5+5+5
4. Mise en œuvre	
Addition contrôlée	1
Atmosphère de CO	1
5. Température/Temps	
80 °C, 1,5 h	3
6. Traitement et purification	
Refroidissement	0
Addition de MeOH	0
Addition H ₂ SO ₄ (2N)	0
Extraction avec EtOAc	3
Lavage avec NaHCO ₃ aqueux	3
Colonne de chromatographie	10
Total des points de pénalité	68

La première réaction, avec 22 points de pénalité seulement et un EcoScale de 78, est considérée comme une excellente synthèse selon l'indicateur EcoScale. Par contre, la synthèse du benzamide qui utilise PdCl₂ comme catalyseur présente 68 points de pénalité et possède un EcoScale insuffisant de 32, notamment dû au faible rendement obtenu et à la nécessité de purifier la benzamide par colonne chromatographique.

Annexe 4 :

Détermination mécanique de la zone « active » dans un sonoréacteur⁶⁹

Afin de déterminer la zone « active » dans un réacteur ou dans un bac à ultrasons, il est possible de plonger verticalement dans le liquide irradié une feuille d'aluminium. Les effets physiques dus à l'implosion des bulles de cavitation conduisent à de véritables impacts sur la feuille d'aluminium. On peut ainsi repérer les zones où les ultrasons sont les plus efficaces.



Les quatre images montrent le résultat du test de la feuille d'aluminium dans différentes conditions après 5 min d'irradiations ultrasonores dans un bac à ultrasons : (a) 35 kHz, 100% d'amplitude ; (b) 35 kHz, 50% d'amplitude ; (c) 130 kHz, 100% d'amplitude ; (d) 130 kHz, 50% d'amplitude. Ce document ne donne néanmoins aucune information sur la puissance acoustique dans le milieu, comme de nombreux travaux publiés dans la littérature, qui se limitent à donner un pourcentage de la puissance électrique maximale de l'appareil utilisé. Cet exemple montre bien que les effets physiques dépendent de la fréquence et de la puissance des ultrasons.

Annexe 5 :

Les premiers signes de la cavitation

En 1895, J. Thornycroft et S. Barnaby décrivent que « les vibrations anormales de l'hélice de leur sous-marin étaient dues à de grosses bulles engendrées par le mouvement des pales et qu'elles implosaient sous la pression de l'eau ».

Au début du XX^{ème} siècle, Lord Rayleigh a montré que l'érosion des hélices de son bateau s'expliquait par la formation et à la croissance explosive de bulles de vapeur en présence d'une dépression résultant d'un effet Bernoulli, suivie d'une implosion violente.



Annexe 6 :

Définition de la capacité calorifique³⁴³

La **capacité calorifique** à pression constante C_p (ou capacité thermique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité que possède un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. La capacité calorifique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température de 1 K.

On utilise plus généralement la grandeur associée intensive : la **capacité calorifique spécifique** (c_p) d'un corps de masse m , exprimée en $J.g^{-1}.K^{-1}$, telle que :

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

La valeur de c_p peut être déterminée à partir d'une **analyse thermodifférentielle (ATD)** ou une calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, « **Differential Scanning Calorimetry** » ou **DSC**). En effet, lorsqu'un matériau est soumis à une température en programmation linéaire, la vitesse du flux de chaleur dans l'échantillon est proportionnelle à sa capacité thermique massique instantanée. Si l'on considère cette vitesse du flux de chaleur comme une fonction de la température, et si l'on compare à celle d'un matériau standard (exemple : le saphir) dans les mêmes conditions, il est possible d'obtenir la capacité thermique massique en fonction de la température. Un dossier récemment publié dans les *Techniques de l'Ingénieur* explique en détails comment déterminer la capacité thermique massique isobare à l'aide d'analyse DSC.³⁴³

Annexe 7 :

Définitions de viscosité dynamique et viscosité cinématique

La **viscosité** est la propriété de résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La **viscosité dynamique** ou **de cisaillement**, notée η , se mesure en Pa.s, unité ayant remplacée la poise (P) qui a la même valeur. La **viscosité cinématique** ν s'obtient en divisant la viscosité dynamique par la masse volumique ρ , soit :

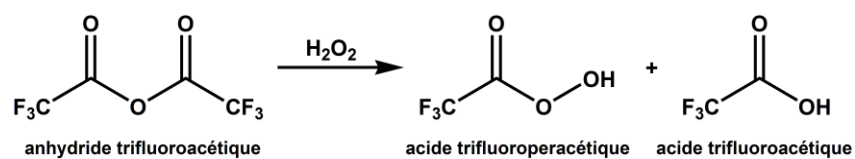
$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Elle s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-2}$. Autrefois, la viscosité cinématique était exprimée en stokes (St) avec $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Annexe 8 :

Synthèse des peracides

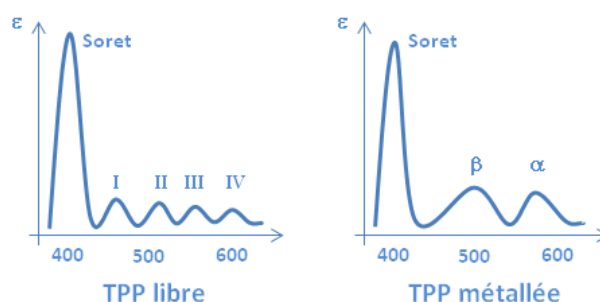
Les peracides peuvent être préparés à partir de l'anhydride de l'acide carboxylique correspondant et du peroxyde d'hydrogène concentré. L'un des peracides ayant le plus fort pouvoir oxydant est l'acide trifluoroperacétique. Le peroxyde d'hydrogène concentré utilisé (> 80%) est explosif et difficile à transporter.



Annexe 9 :

Spectres UV-Visible des porphyrines²⁴²

Les spectres d'absorption des porphyrines, des métalloporphyrines et de leurs dérivés apportent des informations importantes et très utiles pour leurs caractérisations. La bande la plus intense et la plus caractéristique pour les noyaux tétrapyrroliques conjugués s'appelle la bande de Soret. Le coefficient d'extinction molaire de cette bande est de l'ordre de $2 \cdot 10^5$ à $5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 10 à 20 fois plus intense que les plus grandes autres bandes dans le visible. La bande de Soret est généralement choisie pour les études de détermination spectrophotométrique, facilement mesurable dans des cellules de 1 cm de chemin optique à des concentrations de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



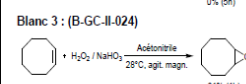
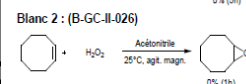
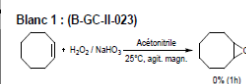
Généralement, les TPP bases libres présentent une bande de Soret suivie de quatre bandes dans le visible, notées de I à IV. Ces bandes sont caractéristiques de la porphyrine étudiée et du solvant utilisé. Complexées à un métal divalent, les TPP ne présentent que deux bandes en plus de la bande de Soret, nommées α et β .

Annexe 10 :

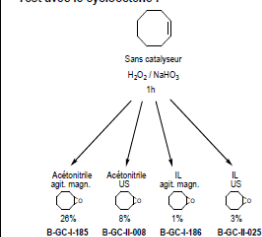
Bilan des résultats des réactions d'époxydation dans différentes conditions expérimentales

	A	B	C	D	E	F	G	H
Substrat								
	Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	Bullage CO ₂ Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	Bullage N ₂ Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	Acétonitrile NaHCO₃, H₂O₂	Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	Acétonitrile NaHCO ₃ , H ₂ O ₂
	Sans catalyseur	Sans catalyseur	Sans catalyseur	Sans catalyseur	MnTPPOAc	MnTPPOAc	MnTPPOAc	MnTPPOAc
	1h (5h), Monfared ¹	1h, Monfared ¹	1h, Monfared ¹	1h (4h), sans oxydant ²	1h, Monfared ¹	5h, Monfared ¹	5h, Monfared ¹	1h, Méthode US ³
1	 26% (54) 74% (46) B-GC-I-185	 9% 91% B-GC-II-037	 79% 21% B-GC-II-046	 100% (100%) B-GC-II-021	 34% 66% B-GC-II-035a	 54% 46% B-GC-II-035b	 12% 88% L-GC-I-058	 33% 67% B-GC-I-80
2	 >99% traces B-GC-II-010	 96% 4% B-GC-II-047	 99% traces B-GC-II-031a	 100% (100%) B-GC-II-22a/b	 98% 2% traces B-GC-II-011	 98% 2% traces B-GC-I-205	 75% 25% B-GC-II-001	 87% 13% B-GC-I-199
3	 61% (85) 39% (15) B-GC-II-012	 24% 76% B-GC-II-049	 69% 31% B-GC-II-031b	 100% (100%) B-GC-II-22c	 73% 27% traces B-GC-II-013	 75% 25% traces B-GC-I-206	 17% 83% B-GC-I-002	 19% 81% B-GC-I-208
4	 10% (37) 90% (83) B-GC-II-036	 3% 97% B-GC-II-057	 13% 87% B-GC-II-059	 100% (100%) B-GC-II-22d	 11% 89% B-GC-II-015	 12% 88% B-GC-I-207	 8% 92% B-GC-II-003	 8% 92% B-GC-II-020

	I	J	K	L	M
Substrat	US	US	US	US	US
	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂	MOPyrroNTf ₂ NaHCO ₃ , H ₂ O ₂
	MnTPPOAc	Sans catalyseur	MnTPPOAc	Sans catalyseur	Sans catalyseur
	1h, Méthode US ³	1h, Méthode US ³	1h, Méthode US ³	1h, Méthode US ³	1h, Méthode US ³
1	 pH _{fin} = 8 72% 28% B-GC-II-005	 3% 97% B-GC-II-025	 100% B-GC-II-054	 pH _{fin} = 6 100% B-GC-II-053	 100% B-GC-II-050
2	 95% 2% 2% 1% B-GC-II-017	 1% 99% B-GC-II-032	 100% B-GC-II-055	 pH _{fin} = 7 100% B-GC-II-048	 100% B-GC-II-051
3	 86% 5% 3% 2% 2% traces B-GC-II-018	 1% 99% B-GC-II-033	 100% B-GC-II-056	 pH _{fin} = 6 100% B-GC-II-060	 100% B-GC-II-061
4	 49% 40% 11% B-GC-II-045	 2% 98% B-GC-II-052	 100% B-GC-II-058	 pH _{fin} = 7 100% B-GC-II-064	 100% B-GC-II-062



Test avec le cyclooctène :

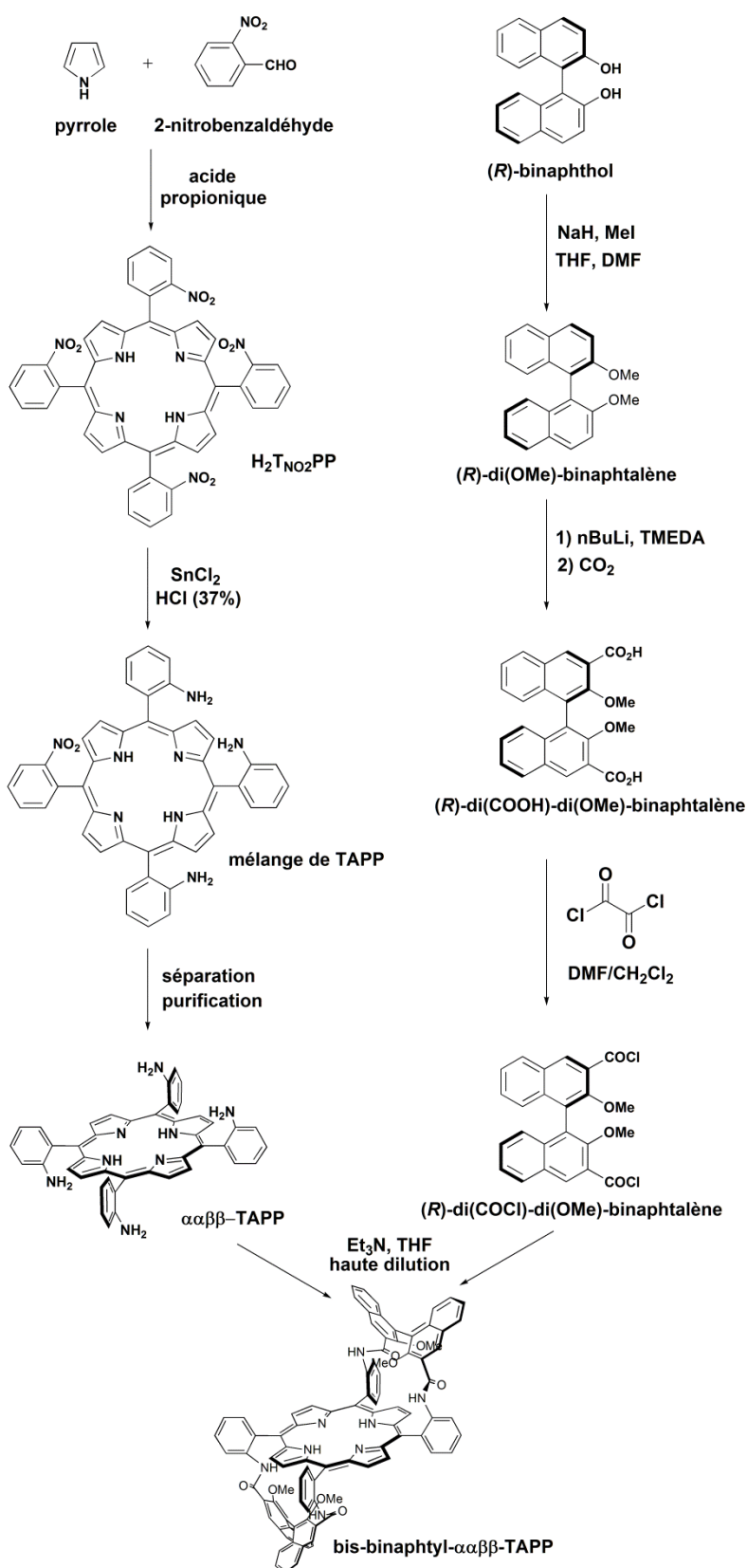


¹ Conditions H. H. Monfared : catalyseur (1.4μmol), alcène (1.0 mmol), solvant (3 mL), imidazole (14μmol), NaHCO₃ (0.53 mmol), H₂O₂ (10 mmol), temps de réaction (1h, 4h ou 5h) à température ambiante (25°C).

² Sans oxydant : alcène (1.0 mmol), solvant (3 mL), temps de réaction (1h, 4h ou 5h) à température ambiante (25°C).

³ Ajouts successifs sous US : catalyseur (1.4μmol), alcène (1.0 mmol), solvant (3 mL), imidazole (14μmol), NaHCO₃ (4x0,25 mmol), H₂O₂ (4x2,5 mmol), temps de réaction (1h) à température contrôlée (25°C).

Annexe 11 :

Schéma de la stratégie de synthèse de la porphyrine chirale base libre bis-binaphtyl- $\alpha\beta\beta$ -TAPP

Annexe 12 :

Capacités calorifiques molaires et massiques expérimentales des cinq liquides ioniques étudiés : EOPIpNTf₂, MOPyrroNTf₂, OPyNTf₂, MOImNTf₂ et BMPyrroNTf₂.

EOPIpNTf ₂			MOPyrroNTf ₂			OPyNTf ₂		
T (K)	c _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	c _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	c _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
265,01	1,357	689	265,06	1,266	605	265,04	1,233	583
275,00	1,387	704	275,13	1,288	616	275,12	1,264	597
285,01	1,409	715	285,07	1,310	626	285,05	1,289	609
295,01	1,434	728	295,04	1,33	637	295,03	1,314	621
305,01	1,472	747	305,04	1,354	647	305,03	1,348	637
315,01	1,508	765	315,07	1,376	658	315,07	1,382	653
325,01	1,541	782	325,14	1,398	668	325,13	1,416	669
335,02	1,571	797	335,04	1,420	679	335,03	1,443	682
345,02	1,599	812	345,11	1,442	689	345,10	1,470	695
355,01	1,629	827	355,01	1,464	700	355,00	1,498	708
365,00	1,674	850	365,05	1,486	710	365,05	1,528	722
375,01	1,702	864	375,01	1,508	721	375,09	1,563	739
385,02	1,743	885	385,14	1,530	732	385,13	1,60	757

M(EOPIpNTf₂) = 507,57 g.mol⁻¹ ; M(MOPyrroNTf₂) = 478,14 g.mol⁻¹ ; M(OPyNTf₂) = 472,47 g.mol⁻¹

MOImNTf ₂			BMPyrroNTf ₂		
T (K)	c _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	c _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
265,02	1,307	621	265,04	1,118	472
275,00	1,321	628	275,12	1,148	485
285,01	1,338	636	285,06	1,165	492
295,01	1,354	644	295,03	1,180	499
305,02	1,371	652	305,03	1,201	507
315,02	1,389	660	315,07	1,221	516
325,02	1,406	668	325,13	1,242	525
335,02	1,421	675	335,04	1,258	532
345,02	1,439	684	345,11	1,278	540
355,02	1,461	695	355,00	1,297	548
360,00	1,485	706	365,05	1,313	555
375,01	1,515	720	375,09	1,333	563
385,03	1,552	738	385,14	1,364	576

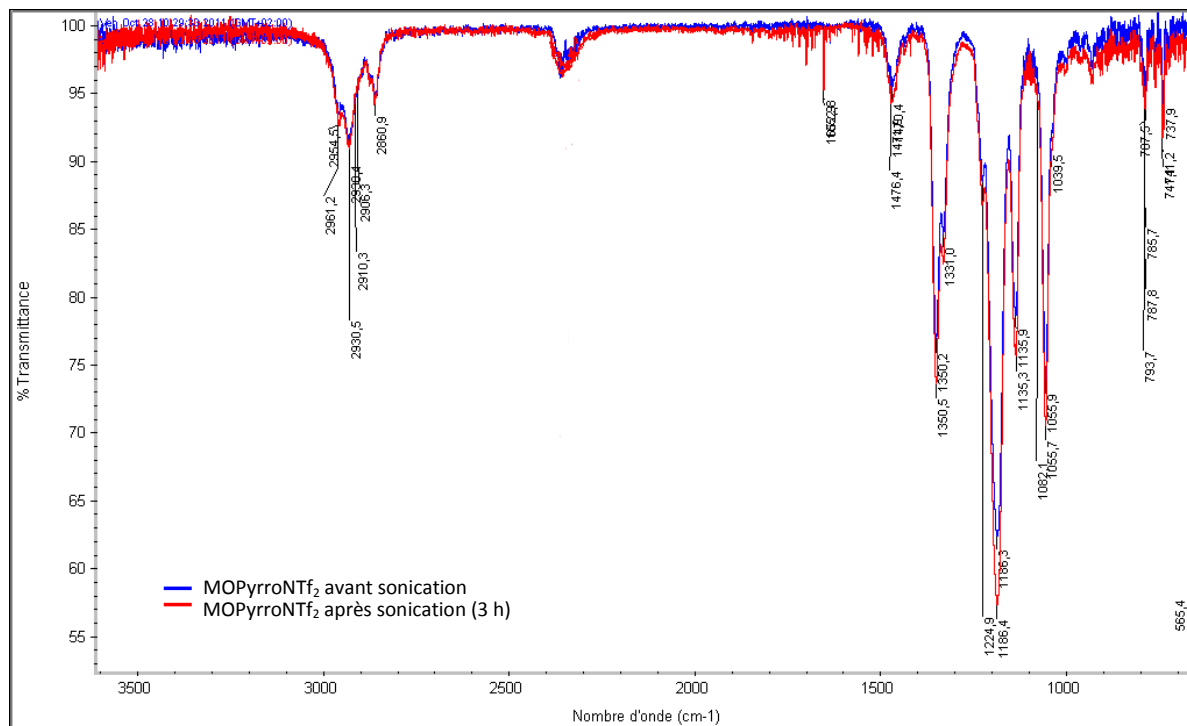
M(MOImNTf₂) = 475,47 g.mol⁻¹ ; M(BMPyrroNTf₂) = 422,41 g.mol⁻¹

A partir de l'analyse effectuée, nous estimons que l'erreur relative de l'incertitude (95% de limite de confiance) de la mesure de capacités calorifiques basée sur cette méthode est d'environ ±3% et l'incertitude standard sur la température est de ±0,25K.

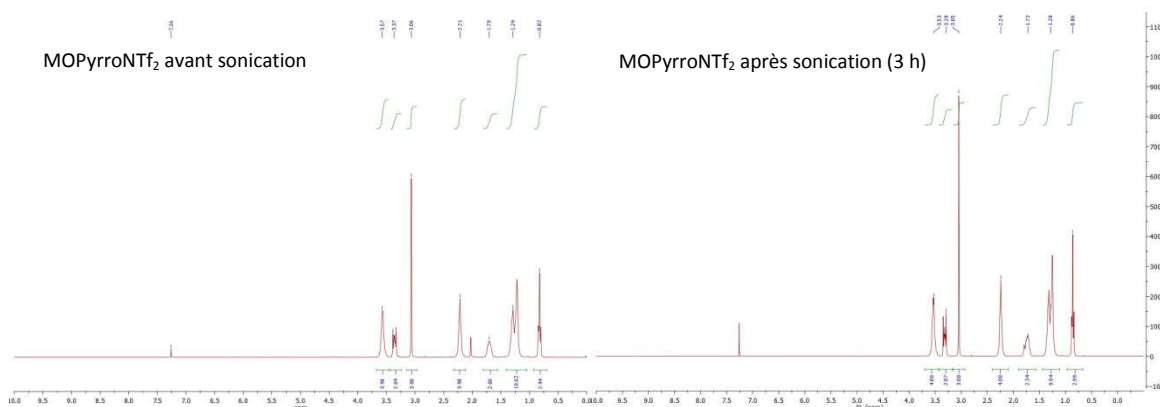
Annexe 13 :

Analyses IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et SM du MOPyrroNTf $_2$ avant et après 3 h de sonication à 20 kHz, à une puissance acoustique de 0,60 W.mL $^{-1}$

Spectre IR :

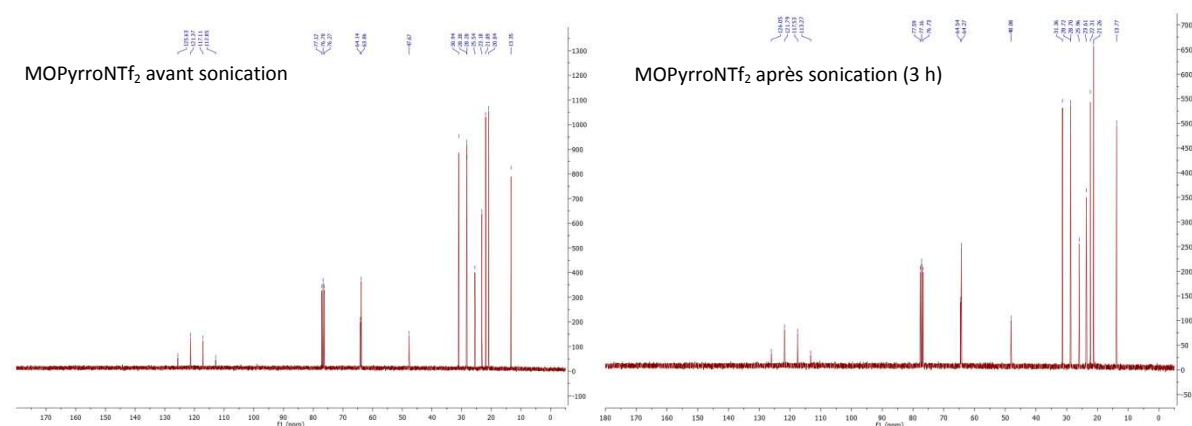


IR (ATR, cristal ZnSe, pur, MOPyrroNTf $_2$): ν_{max} /cm $^{-1}$ 2954, 2930 et 2861 (CH), 1476 (CH), 1350 et 1186 (SO), 1135 (CN), 1055 (CF).

Spectres RMN ^1H :

^1H RMN (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz, **MOPyrroNTf $_2$ pur**): δ 3,57 (4 H, m, N-CH $_2$ cycle) ; 3,37 (2 H, m, N-CH $_2$) ; 3,06 (3 H, s, N-CH $_3$) ; 2,21 (4 H, m, 2 CH $_2$ cycle) ; 1,76-1,65 (2 H, m, CH $_2$) ; 1,33-1,20 (10 H, m, 5 CH $_2$) ; 0,82 (3 H, t, J = 6,7 Hz, CH $_3$).

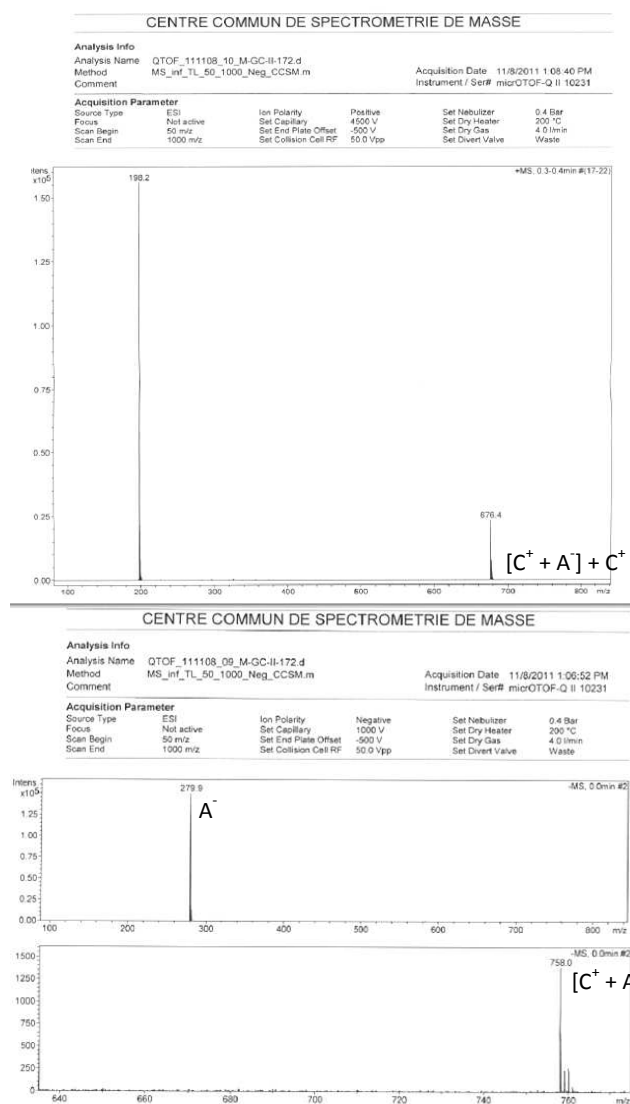
^1H RMN (δ ppm, CDCl_3 , 300 MHz, **MOPyrroNTf $_2$ dégradé**): δ 3,53 (4 H, m, N-CH $_2$ cycle) ; 3,30 (2 H, m, N-CH $_2$) ; 3,05 (3 H, s, N-CH $_3$) ; 2,24 (4 H, m, 2 CH $_2$ cycle) ; 1,79-1,67 (2 H, m, CH $_2$) ; 1,38-1,20 (10 H, m, 5 CH $_2$) ; 0,85 (3 H, t, J = 6,7 Hz, CH $_3$).

Spectres RMN ^{13}C :

^{13}C RMN (δ ppm, CDCl_3 , 75,5 MHz, **MOPyrroNTf₂ pur**): δ 119,7 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 321.7$ Hz) ; 64,1 ; 63,9 ; 47,7 (CH_3) ; 31,0 ; 28,3 (2 C) ; 25,6 ; 23,2 ; 21,9 (2 C) ; 20,8 (2 C) ; 13,4 (CH_3).

^{13}C RMN (δ ppm, CDCl_3 , 75,5 MHz, **MOPyrroNTf₂ dégradé**): δ 119,7 (2 C, q, $J_{\text{C-F}} = 321.2$ Hz) ; 64,5 ; 63,3 ; 48,1 (CH_3) ; 31,4 ; 28,7 (2 C) ; 26,0 ; 23,6 ; 22,3 (2 C) ; 21,3 (2 C) ; 13,8 (CH_3).

Spectre SM :



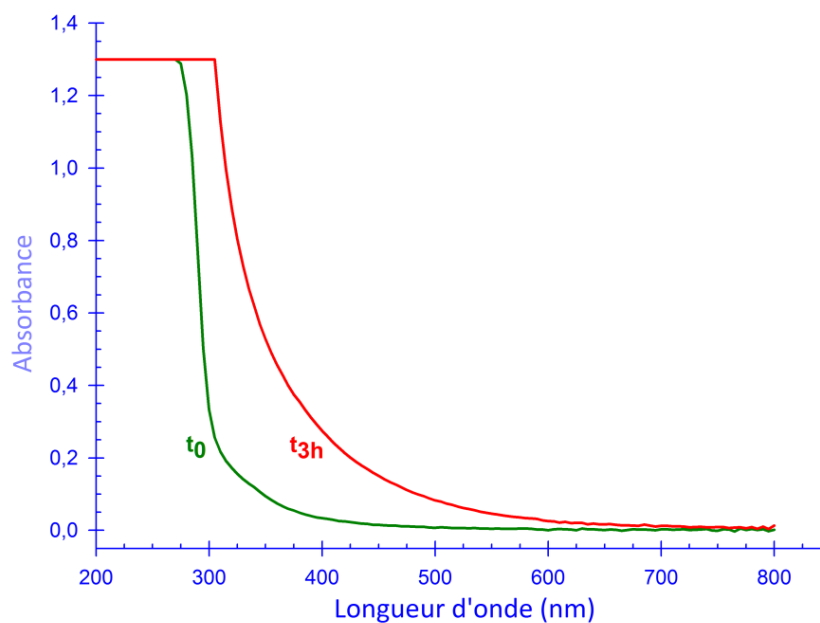
Annexe 14 :

Mesures de densité et de viscosité du MOPyrroNTf₂ après 1 h et 3 h d'irradiation ultrasonore (sonde plongeante, 20 kHz, $P_{\text{élec}} = 11,5 \text{ W}$, $P_{\text{acous.vol}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,79 \text{ W.mL}^{-1}$ et $P_{\text{acous.vol}}(\text{MOPyrroNTf}_2) = 0,60 \text{ W.mL}^{-1}$)

Liquide ionique	Densité	Viscosité dynamique (Pa.s)	Viscosité cinématique (mm ² .s ⁻¹)	Teneur en eau (ppm)
MOPyrroNTf ₂ pur	1,275	302,3	237,1	1165,2 ± 13,9
MOPyrroNTf ₂ dégradé (1 h US)	1,277	251,7	197,1	2277,7 ± 23,2
MOPyrroNTf ₂ dégradé (3 h US)	1,278	275,5	215,7	745,1 ± 29,7

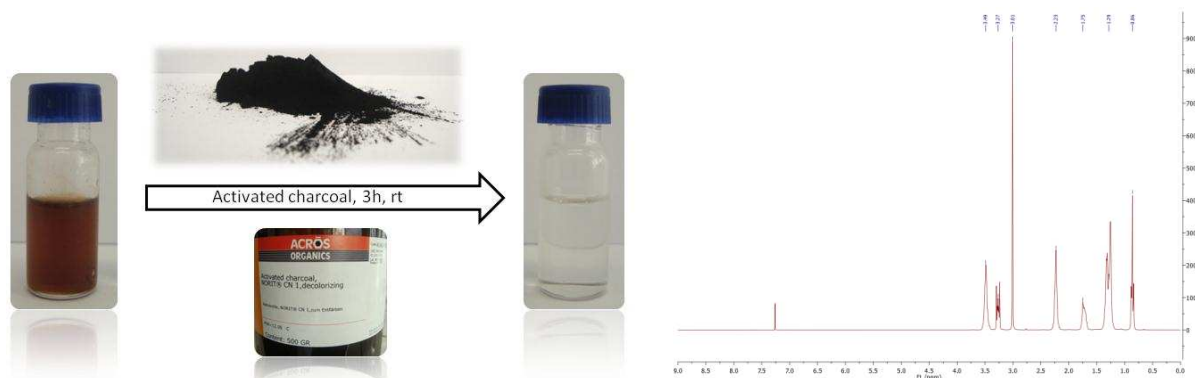
Annexe 15 :

Spectre UV-Visible du liquide ionique aromatique MOImNTf₂ non dégradé à t₀ puis après 3 h d'irradiation ultrasonore (sonde plongeante, 20 kHz, P_{élec} = 11,5 W, P_{acous.vol} (H₂O) = 0,79 W.mL⁻¹ et P_{acous.vol} (MOImNTf₂) = 0,74 W.mL⁻¹)



Annexe 16 :

Traitement du liquide ionique MOPyrroNTf₂ dégradé par charbon actif



Le liquide ionique dégradé par ultrasons est dilué dans CH₂Cl₂ et mélangé pendant 3 h à du charbon activé. La coloration due aux impuretés dans le liquide ionique après passage sur charbon activé disparaît. L'analyse du spectre UV-Visible confirme ce résultat (Figure 79, page 199). Les impuretés colorées adsorbées sur le charbon activé sont extraites avec un solvant (CH₂Cl₂, alcool, etc), concentrées et analysées en RMN et MS. Seuls les spectres du liquide ionique pur est visible par ces analyses.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- ¹ A. D. Chandler, *Shaping the Industrial Century: The Remarkable Story of the Evolution of the Modern Chemical and Pharmaceutical Industries*, Harward studies in business history, Cambridge, 2009, 384p.
- ² De Dietrich, Process System, *Concours de dessins "A vos crayons"* [en ligne] <http://www.dedietrich.com/fr/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ³ Committee on Grand Challenges for Sustainability in the Chemical Industry, *Sustainability in the Chemical Industry*, The National Academies Press, Washington D.C., 2006, 194 p.
- ⁴ C. G. Bruntland, The World Commission on Environment and Development. *Our Common future*, University Press, Oxford, 1987, 43–66.
- ⁵ EPA, *Pollution Act of 1990*, United States Code Title 42, 1990, chap. 133.
- ⁶ P. T. Anastas, T. C. Williamson, *Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, 1996, 1–17.
- ⁷ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998, 11–54.
- ⁸ P. T. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301–312.
- ⁹ S. Sarrade, *Quelles sont les ressources de la chimie verte ?* EDP Sciences, Les Ulis, 2008, 75–99.
- ¹⁰ G. H. Brunner, *Supercritical Fluids As Solvents And Reaction Media*, Elsevier, Amsterdam, 2004, 650 p.
- ¹¹ R. D. Rogers, K .R. Seddon, *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, American Chemical Society Publication, Washington, 2003, 616 p.
- ¹² P. Wassercheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 776 p.
- ¹³ C.-J. Li, T.-H. Chan, *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007, 417 p.
- ¹⁴ A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 1033 p.
- ¹⁵ N. Margossian, *Le règlement REACH – La réglementation européenne sur les produits chimiques*, Dunod, Paris, 2007, 115–183.
- ¹⁶ BARP : *Base de données ARIA des accidents et pollutions d'origine industrielle* [en ligne] <http://www.aria.ecologie.gouv.fr> (disponible le 18 septembre 2012).
- ¹⁷ J. Dubois-Maury, *Problèmes politiques et sociaux : les risques industriels et technologiques*, La documentation Française, Paris, 2002, N°882, 11–32.
- ¹⁸ P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Sustainability Science and Engineering Defining Principle*, Elsevier, Amsterdam, 2006, 11–32.
- ¹⁹ S. Tang, R. Bourne, R. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2008**, 10, 268–269.
- ²⁰ R. A. Sheldon, *Chemicals from Synthesis Gas*, Dordrecht, Reidel, 1983, 14–15.
- ²¹ C. M. Caruana, *Chem. Eng. Progr.* **1991**, 87, 11–13.
- ²² B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471–1477.
- ²³ D. J. C. Constable, A. D. Curzons, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **2002**, 4, 521–527.
- ²⁴ A. D. Curzons, D. J. C. Constable, D. N. Mortimer, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **2001**, 3, 1–6.

-
- ²⁵ R. A. Sheldon, *Chem. Ind.* **1992**, 903–906.
- ²⁶ R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365.
- ²⁷ R. A. Sheldon, *Chem. Ind.* **1997**, 12–15.
- ²⁸ R. A. Sheldon, *ChemTech.* **1994**, 38–47.
- ²⁹ G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 960–972.
- ³⁰ T. Hudlicky, D. A. Frey, L. Koroniak, C. D. Claeboe, L. E. Brammer, *Green Chem.* **1999**, 57–59.
- ³¹ K. Van Aken, L. Streckowski, L. Patiny, *Beilstein J. Org. Chem.* **2006**, 2, N°3.
- ³² The EcoScale [en ligne] <http://www.ecoscale.org> (disponible le 18 septembre 2012).
- ³³ M. Shi, Y.-S. Feng, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3235–3237.
- ³⁴ E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 2835–2838.
- ³⁵ D. Constable, A. Lapkin, *Green Chemistry Metrics*, Wiley, Chichester, 2008, 69–247.
- ³⁶ J. Andraos, M. Sayed, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 1004–1010.
- ³⁷ I. E. Grossmann, *Comput. Chem. Eng.* **2004**, 29, 29–39.
- ³⁸ La vie animale, *Toute la vie des animaux* [en ligne] <http://www.vie-animale.com/2009/11/24/la-chauve-souris/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ³⁹ M. Draye, J. Estager, J.-P. Goddard, Cyril Ollivier, M. Malacria, *Techniques de l'Ingénieur*, **2009**, 1–12.
- ⁴⁰ K. S. Suslick, D. A. Hammerton, D. E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5641–5645.
- ⁴¹ T. J. Mason, D. Peters, *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications*, Woodhead Publishing, 2nd ed., 2002, 166 p.
- ⁴² T. Lepoint, F. Mullie, *Ultrason. Sonochem.* **1994**, 1, S13–S22.
- ⁴³ F. B. Blake, *Acoustic Research Laboratory Memorandum No. 12*, Harvard University, Cambridge, 1949.
- ⁴⁴ N. Segebarth, *Etude des phénomènes physico-chimiques associés à la cavitation acoustique*, Thèse de la Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 2001.
- ⁴⁵ T. J. Mason, *Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood Ltd, New York, 1992, 150 p.
- ⁴⁶ A. Henglein, M. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 158–162.
- ⁴⁷ K. Weninger, R. Hiller, B. P. Barber, D. Lacoste, S. J. Putterman, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14195–14197.
- ⁴⁸ Z.-L. Wu, *Sonochemistry of Selected Hydrocarbons, Sulfur-containing and Nitrogen-containing Organic Compounds in Aqueous Solutions and Nonaqueous Liquids*, Thèse, Friedrich Schiller University Jena, 2005.
- ⁴⁹ T. J. Mason, *Sonochemistry*, Chemistry Primers, Oxford, 2000, p.68.
- ⁵⁰ T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and uses of Ultrasound in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1989, 580 p.
- ⁵¹ S. I. Nikitenko, C. Le Naour, P. Moisy, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, 14, 330–336.

- ⁵² S. de La Rochebrochard d'Auzay, J.-F. Blais, E. Naffrechoux, *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 547–554.
- ⁵³ T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 175–179.
- ⁵⁴ Z. Wang, A. Nur, *J. Acous. Soc. Am.* **1991**, *89*, 2725–2730.
- ⁵⁵ M. Hasan, D. F. Shirude, A. P. Hiray, U. O. Kadam, A. B. Sawant, *J. Mol. Liq.* **2007**, *135*, 32–37.
- ⁵⁶ H. Guéguen, *Ann. Chim.* **1963**, *8*, 667–713.
- ⁵⁷ M. A. Margulis, N. A. Maximenko, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London, 1991, 253–292.
- ⁵⁸ M. A. Margulis, I. M. Margulis, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 343–345.
- ⁵⁹ Ratoarinoro, F. Contamine, A. M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *10*, 43–47.
- ⁶⁰ G. R. Harris, *Ultrasound. Med. Biol.* **1995**, *11*, 803–817.
- ⁶¹ P. N. T. Wells, M. A. Bullen, D. H. Follet, H. F. Freundlich, J. A. James, *Ultrasonics*, **1963**, *1*, 106–110.
- ⁶² A. Weissler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1077–1081.
- ⁶³ M. H. Entezari, P. Kruus, *Ultrason. Sonochem.* **1994**, S75–S80.
- ⁶⁴ S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 149–156.
- ⁶⁵ Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, *Microchem. J.* **2005**, *80*, 159–164.
- ⁶⁶ P. Riesz, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London, 1991, 2, 23–64.
- ⁶⁷ J. P. Lorimer, D. Kershaw, T. J. Mason, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1067–1074.
- ⁶⁸ B.A. Niemczewski, *Ultrasonics* **1980**, *18*, 107–110.
- ⁶⁹ H. M. Santos, C. Lodeiro, J.-L. Capelo-Martinez, *The power of ultrasound in Ultrasound in chemistry: analytical applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, 8–9.
- ⁷⁰ B. Pugin, A. T. Turner, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London, 1990, 81–118.
- ⁷¹ K. Yasuda, T. Torii, K. Yasui, Y. Iiad, T. Tuziuti, M. Nakamura, Y. Asakura, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 699–704.
- ⁷² W. B. McNamara, Y. Didenko, K. S. Suslick, *Nature* **1999**, *401*, 772–775.
- ⁷³ R. Woods, A. Loomis, *Philos. Mag.* **1927**, *4*, 414–436.
- ⁷⁴ T. Richards, A. Loomis, *J. Amer. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3086–3100.
- ⁷⁵ E. Neppiras, *Phys. Rep.* **1980**, *61*, 159–284.
- ⁷⁶ J.-L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, New York, 1998.
- ⁷⁷ B. Pugin, *Ultrasonics* **1987**, *25*, 49–55.
- ⁷⁸ T. J. Mason, *Sonochemistry*, Chemistry Primers, Oxford, 1999, p.92.
- ⁷⁹ R. S. Davidson, A. Safdar, B. Robinson, *Ultrasonics* **1987**, *25*, 35–9.
- ⁸⁰ C. Leonelli, T. J. Mason, *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 885–900.

-
- ⁸¹ Unitech Annemasse [en ligne] <http://www.unitechannemasse.fr/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ⁸² Eurosonic [en ligne] <http://www.eurosonic.de> (disponible le 18 septembre 2012).
- ⁸³ Unitech Annemasse [en ligne] <http://www.unitechannemasse.fr/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ⁸⁴ M. Vinatoru, *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 303–313.
- ⁸⁵ Hielscher Ultrasonics [en ligne] http://www.hielscher.com/ultrasonics/extraction_01.htm (disponible le 18 septembre 2012).
- ⁸⁶ Industrial Sonomechanics [en ligne] <http://sonomechanics.com/applications/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ⁸⁷ O. V. Abramov, A. Gedanken, Y. Koltypin, N. Perkas, I. Perelshtein, E. Joyce, T. J. Mason, *Surf. Coat. Technol.* **2009**, 204, 718–722.
- ⁸⁸ G. Ruecroft, *Eur. Ind. Pharm.* **2009**, 16, 16–17.
- ⁸⁹ J.-L. Luche, C. Einhorn, J. Einhorn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4125–4128.
- ⁹⁰ T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 439–440.
- ⁹¹ K. S. Suslick, D. A. Hammerton, R.E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5641–5642.
- ⁹² A. Henglein, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London, 1993, 3, 17–83.
- ⁹³ H. M. Cheung, S. Kurup, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1619–1622.
- ⁹⁴ A. Kotronarou, G. Mills, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3630–3638.
- ⁹⁵ H. Z. Heusinger, *Lebensm. Unters. Forsch.* **1987**, 185, 447–456.
- ⁹⁶ E. Fuchs, H. Z. Heusinger, *Lebensm. Unters. Forsch.* **1994**, 198, 486–490.
- ⁹⁷ J.-P. Bazureau, M. Draye, *Ultrasound and Microwaves: Recent Advances in Organic Chemistry*, Transworld Research Network, Kerala, 2011.
- ⁹⁸ J.-L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, New York, 1998, 301–329.
- ⁹⁹ G. Cravotto, L. Boffa, J.-M. Lévéque, J. Estager, M. Draye, W. Bonrath, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 946–950.
- ¹⁰⁰ T. J. Mason, J. Lorimer, *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Willey-VCH, Weinheim, 2002, p. 324.
- ¹⁰¹ SciFinder [en ligne] <http://scifinder.cas.org/scifinder> (disponible le 18 septembre 2012).
- ¹⁰² R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluor. Chem.* **2000**, 105, 221–232.
- ¹⁰³ G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévéque, J. Estager, W. Bonrath, *Molecules* **2008**, 13, 149–156.
- ¹⁰⁴ K. E. Gutowski, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14690–14704.
- ¹⁰⁵ H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, A. C. Buchanan, *J. Alloys and Compd.* **2006**, 418, 195–199.
- ¹⁰⁶ M.-C. Tseng, M.-J. Tseng, Y.-H. Chu, *Chem. Commun.* **2009**, 7503–7505.
- ¹⁰⁷ H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3026–3027.
-

- ¹⁰⁸ Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2004**, *23*, 1622–1628.
- ¹⁰⁹ D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876–15882.
- ¹¹⁰ O. N. Van Buu, A. Aupoix, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2260–2265.
- ¹¹¹ K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2006**, 3081–3083.
- ¹¹² D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.* **2006**, 1905–1917.
- ¹¹³ Y. J. Kim, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882–7891.
- ¹¹⁴ E. A. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 135–136.
- ¹¹⁵ S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, N. Papaiconomou, M. Draye, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1661–1664.
- ¹¹⁶ M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- ¹¹⁷ R. Kawano, H. Matsui, C. Mtsuyama, A. Sato, M. A. B. Hasan Susan, N. Tanabe, M. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 87–92.
- ¹¹⁸ T. Predel, E. Schlücker, P. Wasserscheid, D. Gerhard, W. Arlt, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 1475–1480.
- ¹¹⁹ J. Esser, P. Wasserscheid, A. Jess, *Green Chem.* **2004**, *6*, 316–322.
- ¹²⁰ S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363–2389.
- ¹²¹ F. Van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757–2785.
- ¹²² K. Mihkel, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2005**, *35*, 177–192.
- ¹²³ J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80.
- ¹²⁴ P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Peterburg)*, **1914**, *8*, 405–422.
- ¹²⁵ J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1210–1216.
- ¹²⁶ J. C. Nardi, C. L. Hussey, L. A. King, *US Patent* 4 122 245, 1978.
- ¹²⁷ J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- ¹²⁸ N. Menshutkin, *J. Russ. Chem. Soc.* **1905**, *34*, 361–364.
- ¹²⁹ A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, *9*, 449–454.
- ¹³⁰ C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou, *Green Chem.* **2003**, *5*, 143–152.
- ¹³¹ Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 765–778.
- ¹³² J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- ¹³³ J. Kagimoto, K. Noguchi, K. Murata, K. Fukumoto, N. Nakamura, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1026–1027.
- ¹³⁴ M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758–764.

- ¹³⁵ M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4247–4248.
- ¹³⁶ B. R. Clare, P. M. Bayley, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.* **2008**, 2689–2691.
- ¹³⁷ M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2010**, *12*, 17–30.
- ¹³⁸ M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 181–186.
- ¹³⁹ J.-M. Lévêque, S. Desset, J. Suptil, C. Fachinger, M. Draye, W. Bonrath, G. Cravotto, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 189–193.
- ¹⁴⁰ J.-M. Lévêque, J. Estager, M. Draye, G. Cravotto, L. Boffa, W. Bonrath, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1103–1113.
- ¹⁴¹ K. R. Seddon, *Chem. Eng.* **2002**, *730*, 33–35.
- ¹⁴² Ionic Liquids Database (ILThermo), *NIST Standard Reference Database 147* [en ligne] <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ¹⁴³ K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287.
- ¹⁴⁴ A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 2884–2891.
- ¹⁴⁵ A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **2001**, 2484–2485.
- ¹⁴⁶ M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J.W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- ¹⁴⁷ H. L. Ngo, K. Lecompte, L. Hargens, A. B. Mcewen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, , 97–102.
- ¹⁴⁸ C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- ¹⁴⁹ Y. A. Sanmamed, P. Navia, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, L. Romani, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 600–604.
- ¹⁵⁰ S. Bochmann, G. Hefter, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1808–1813.
- ¹⁵¹ N. Papaiconomou, J. Estager, Y. Traore, P. Bauduin, C. Bas, S. Legeai, S. Viboud, M. Draye, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1971–1979.
- ¹⁵² C. Jagadeeswara Rao, R. Venkata Krishnan, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 937–943.
- ¹⁵³ L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers, D. S. Silvester, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 202–230.
- ¹⁵⁴ F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, Weinheim, 387 p.
- ¹⁵⁵ T. Belhocine, S. A. Forsyth, H. Q. N. Gunaratne, M. Nieuwenhuyzen, A. V. Puga, K. R. Seddon, G. Srinivasan, K. Whiston, *Green Chem.* **2011**, *13*, 59–63.
- ¹⁵⁶ P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.

-
- ¹⁵⁷ H. A. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochem. Acta* **2000**, *45*, 1279–1284.
- ¹⁵⁸ H. A. Every, A. G. Bishop, G. Andrea, D. R. MacFarlane, G. Oradd, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1758–1765.
- ¹⁵⁹ Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, D. R. Lide, Ed. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- ¹⁶⁰ S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi, Y. Umebayashi, *J. Mol. Liq.* **2010**, *152*, 9–13.
- ¹⁶¹ S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 161–166.
- ¹⁶² L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- ¹⁶³ A. E. Visser, R. P. Swatolski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3596–3604.
- ¹⁶⁴ A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reicher, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2523–2529.
- ¹⁶⁵ H. M. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, A. C. Buchanan, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2773–2779.
- ¹⁶⁶ J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1208–1216.
- ¹⁶⁷ M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9001–9009.
- ¹⁶⁸ Y.-F. Hu, Z.-C. Liu, C.-M. Xu, X.-M. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3802–3823.
- ¹⁶⁹ D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727.
- ¹⁷⁰ R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Human Exp. Tox.* **2010**, *29*, 1038–1054.
- ¹⁷¹ T. P. Thuy Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, *Water Research* **2010**, *44*, 352–372.
- ¹⁷² S. Zhu, R. Chen, Y. Wu, Q. Chen, X. Zhang, Z. Yub, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2009**, *23*, 207–211.
- ¹⁷³ S. Viboud, N. Papaiconomou, A. Cortesi, G. Chatel, M. Draye, D. Fontvieille, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *215–216*, 40–48.
- ¹⁷⁴ P. Stepnowski, A. C. Skladanowski, A. Ludwiczak, E. Laczynska, *Hum. Exp. Toxicol.* **2004**, *23*, 513–517.
- ¹⁷⁵ M. Ichiro, K. Hideto, M. Shigeyuki, *J. Synth. Lubr.* **2007**, *24*, 135–147.
- ¹⁷⁶ M. Junyoung, J. Yoon Seok, Y. Taeun, L. Hyun Yeong, K. Hyo-Jin, K. Young Gyu, O. Seung, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1068–1074.
- ¹⁷⁷ E. M. Siedlecka, M. Czerwicka, S. Stolte, P. Stepnowski, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1974–1991.
- ¹⁷⁸ L. Berthon, S. I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorza, P. Moisy, *Dalton Trans.* **2006**, 2526–2534.
- ¹⁷⁹ S. Stolte, S. Abdulkarim, J. Arning, A.-K. Blomeyer-Nienstedt, U. Bottin-Weber, M. Matzke, J. Ranke, B. Jastorff, J. Thoeming, *Green Chem.* **2008**, *10*, 214–224.
- ¹⁸⁰ M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, *Green Chem.* **2005**, *7*, 9–14.

- ¹⁸¹ M. Matzke, J. Arning, J. Ranke, B. Jastorff, S. Stolte, *Design of Inherently Safer Ionic Liquids: Toxicology and Biodegradation. Handbook of Green Chemistry*, 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 233–298.
- ¹⁸² P. Stepnowski, A. Zaleska, *J. Photochem. Photobiol.* **2005**, 45–50.
- ¹⁸³ E.M. Siedlecka, M. Golebiowski, Z. Kaczynski, J. Czupryniak, T. Ossowski, P. Stepnowski, *Appl. Catal., B* **2009**, 91, 573–579.
- ¹⁸⁴ E. M. Siedlecka, P. Stepnowski, *Environ. Sci. Poll. Res.* **2009**, 16, 453–458.
- ¹⁸⁵ E. M. Siedlecka, M. Golebiowski, J. Kumirska, P. Stepnowski, *Chem. Anal.* **2008**, 53, 943–945.
- ¹⁸⁶ X. Li, J. Zhao, Q. Li, L. Wang, S. C. Tsang, *Dalton Trans.* **2007**, 19, 1875–1880.
- ¹⁸⁷ H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal., A* **2010**, 373, 1–56.
- ¹⁸⁸ J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508–3576.
- ¹⁸⁹ P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- ¹⁹⁰ N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.
- ¹⁹¹ M. Maase, K. Massonne, *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities – Transformations and Processes*, ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington D.C., 2005, 902, pp. 126–132.
- ¹⁹² H. Olivier-Bourbigou, F. Hugues, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer, Dordrecht, 2002, 92, pp. 67–84.
- ¹⁹³ IFP Energies Nouvelles [en ligne] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr> (disponible le 18 septembre 2012).
- ¹⁹⁴ Chemical Industry Vision 2020, *Accelerating ionic liquid commercialization*, juin 2004, 40 pages [en ligne] http://www.chemicalvision2020.org/ionic_liquids.html (disponible le 18 septembre 2012).
- ¹⁹⁵ R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Comm.* **2001**, 1544–1545.
- ¹⁹⁶ R. Rajagopal, D. V. Jarikote, K. V. Srinivasan, *Chem. Comm.* **2002**, 616–617.
- ¹⁹⁷ A. R. Ghilap, K. Venkatesan, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *Green Chem.* **2003**, 5, 693–696.
- ¹⁹⁸ A. R. Gholap, k ; Venkatesan, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *Green Chem.* **2004**, 6, 147–150.
- ¹⁹⁹ J. L. Bravo, I. Lopez, P. Cintas, G. Silvero, M. J. Arevalo, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, 13, 408–414.
- ²⁰⁰ A. Vidis, E. Küsters, G. Sedelmeier, P. J. Dyson, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 264–270.
- ²⁰¹ J. Estager, J.-M. Lévêque, R. Turgis, M. Draye, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 755–759.
- ²⁰² H. Zang, Q. Su, Y. Mo, B. Cheng, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 68–72.
- ²⁰³ P. Attri, P. M. Reddy, P. Venkatesu, *Indian J. Chem., Sect A* **2010**, 49, 736–742.
- ²⁰⁴ J. A. Widegren, J. W. Magee, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 2331–2338.
- ²⁰⁵ R. L. Gardas, J. A. P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 267, 188–192.

- ²⁰⁶ E. K. Goharshadi, Y. Ding, M. N. Jorabchi, P. Nancarrow, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 120–123.
- ²⁰⁷ Y. Jin, P. Wang, D. Yin, J. Liu, L. Qin, N. Yu, G. Xie, B. Li, *Colloids Surf., A* **2007**, *302*, 366–370.
- ²⁰⁸ X. Cao, X. Ye, Y. Lu, Y. Yu, W. Mo, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *640*, 47–51.
- ²⁰⁹ Q. Zhou, X. Zhang, J. Xiao, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 4361–4365.
- ²¹⁰ S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, N. Papaiconomou, M. Draye, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1161–1164.
- ²¹¹ Y. Traoré, S. Legeai, S. Diliberto, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing, M. Draye, *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 532–540.
- ²¹² F. Xiao, F. Zhao, Y. Zhang, G. Guo, B. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 849–855.
- ²¹³ M. Feroci, M. Orsini, A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2067–2070.
- ²¹⁴ R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- ²¹⁵ D. A. Fort, R. C. Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 63–69.
- ²¹⁶ J.-P. Mikkola, A. Kirilin, J.-C. Tuuf, A. Pranivich, B. Holmbom, L. M. Kustov, D. Y. Murzin, T. Salmi, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1229–1237.
- ²¹⁷ J. D. Oxley, T. Prozorov, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11138–11139.
- ²¹⁸ D. J. Flannigan, S. D. Hopkins, K. S. Suslick, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3513–3517.
- ²¹⁹ Magazine Une Eau Pure [en ligne] <http://www.une-eau-pure.com/> (disponible le 18 septembre 2012).
- ²²⁰ N. N. Schwartz, J. H. Blumbergs, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1976–1979.
- ²²¹ D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley Interscience, New York, 1971.
- ²²² H. Adolfsson, *Transition Metal-Catalyzed Epoxidation of Alkenes*, dans *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- ²²³ J.-E. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p.22.
- ²²⁴ R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* **2003**, *16*, 1977–1986.
- ²²⁵ C.W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- ²²⁶ G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, *5*, 1–7.
- ²²⁷ Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.* **2002**, *209*, 186–196.
- ²²⁸ S. B. Shin, D. Chadwick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8125–8134.
- ²²⁹ D. Mandelli, M. C. A. Van Vliet, U. Arnold, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168*, 165–171.
- ²³⁰ O. D. Pavel, B. Cojocar, E. Angelescu, V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal., A* **2011**, *403*, 83–90.
- ²³¹ K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905–915.

- ²³² S. Oyama, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, Elsevier Science, Blacksburg, 2008, 528 p.
- ²³³ H. H. Monfared, Z. Mohajeri, A. Morsali, C. Janiak, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 1437–1445.
- ²³⁴ R. E. Norman, S. Yan, L. Que, G. Brackes, J. Ling, J. Sanders-Loehr, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1554–1562.
- ²³⁵ Y. Mekmouche, S. Ménage, C. Toia-Duboc, M. Fontecave, J.-B. Galey, C. Lebrun, J. Pécaut, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *50*, 949–951.
- ²³⁶ G. De Faveri, G. Ilyashenko, M. Watkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1722–1760.
- ²³⁷ B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473.
- ²³⁸ K. Hasan, N. Brown, C. M. Kozak, *Green. Chem.* **2011**, *13*, 1230–1237.
- ²³⁹ B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- ²⁴⁰ R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, 390 p.
- ²⁴¹ E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ethève, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 573–583.
- ²⁴² C. Rimington, *Biochem. J.* **1960**, *75*, 620–623.
- ²⁴³ P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010–2011.
- ²⁴⁴ P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625–627.
- ²⁴⁵ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476–476.
- ²⁴⁶ W. Nam, H. J. Choi, H. J. Han, S. H. Cho, H. J. Lee, S.-Y. Han, *Chem. Commun.* **1999**, 387–388.
- ²⁴⁷ I. D. Cunningham, T. N. Danks, J. N. Hay, I. Hamerton, S. Gunathilagan, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6847–6853.
- ²⁴⁸ W. Nam, Y. O. Ryu, W. J. Song, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 654–660.
- ²⁴⁹ W. Nam, M. H. Lim, H. J. Lee, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6641–6647.
- ²⁵⁰ W. Nam, S.-Y. Oh, Y. J. Sun, J. Kim, W.-K. Kim, S. K. Woo, W. Shin, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7903–7906.
- ²⁵¹ N. A. Stephenson, A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *275*, 54–62.
- ²⁵² W. P. Kwan, B. M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1467–1476.
- ²⁵³ S. J. Yang, W. Nam, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 606–607.
- ²⁵⁴ J.-P. Renaud, P. Battioni, J. F. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1985**, 888–889.
- ²⁵⁵ J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628–8638.
- ²⁵⁶ J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6269–6273.
- ²⁵⁷ W. Nam, I. Kim, M. H. Lim, H. J. Choi, J. S. Lee, H. G. Jang, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2067–2071.
- ²⁵⁸ R. De Paula, M. M. Q. Simoes, M. Graça, P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *345*, 1–11.

- ²⁵⁹ P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8462–8470.
- ²⁶⁰ E. Baciocchi, T. Boschi, L. Cassioli, C. Galli, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7283–7286.
- ²⁶¹ P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *Chem. Commun.* **1986**, *4*, 341–343.
- ²⁶² H. H. Monfared, V. Aghapoor, M. Ghorbanloo, P. Mayer, *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 209–216.
- ²⁶³ A. Kamyabi-Gol, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, *Colloids Surf., A* **2009**, *336*, 69–74.
- ²⁶⁴ W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- ²⁶⁵ R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *102*, 5974–5976.
- ²⁶⁶ T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 87–107.
- ²⁶⁷ F. G. Gelalcha, B. Bitterlich, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293–7296.
- ²⁶⁸ J. P. Collman, Z. Wang, A. Straumanis, M. Quelquejeu, E. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 460–461.
- ²⁶⁹ J. P. Collman, R. R. Gagne, C. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427–1439.
- ²⁷⁰ Q. Ren, A. Wang, S. Liu, X. Ding, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 895–899.
- ²⁷¹ G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 659–663.
- ²⁷² A. McKillop, W. R. Sanderson, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 6145–6166.
- ²⁷³ D. A. Bennett, H. Yao, D. E. Richardson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2996–3001.
- ²⁷⁴ D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank, D. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1729–1739.
- ²⁷⁵ D. E. Richardson, C. A. S. Regino, H. Yao, J. V. Johnson, *Free Radical Biol. Med.* **2003**, *35*, 1538–1550.
- ²⁷⁶ H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3220–3221.
- ²⁷⁷ B. S. Lane, M. Vogt, V. J. Derose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946–11954.
- ²⁷⁸ B. S. Lane, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2933–2934.
- ²⁷⁹ C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2007**, *9*, 927–934.
- ²⁸⁰ P. Zhang, M. Yang, X. Lu, *Chin. J. Chem. Eng.* **2007**, *15*, 196–199.
- ²⁸¹ H. Jin, H. Zhao, F. Zhao, S. Li, W. Liu, G. Zhou, K. Tao, T. Hou, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 304–307.
- ²⁸² M. S. F. Lie Ken Jie, C. K. Lam, *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, S11–S14.
- ²⁸³ S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, H. Salavati, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1001–1009.
- ²⁸⁴ H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 453–459.
- ²⁸⁵ M.-L. Wang, V. Rajendran, *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 46–54.

- ²⁸⁶ F.L. Braghiroli, J. C. S. Barboza, A. A. Serra, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 443–445.
- ²⁸⁷ V. Mirkhani, S. Tangestaninajad, M. Moghadam, B. Yadollahi, *J. Chem. Res., Synop.* **2000**, *3*, 515–517.
- ²⁸⁸ B. Wang, Y.-R. Kang, L.-M. Yang, J.-S. Suo, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 29–36.
- ²⁸⁹ R. Bernini, E. Mincione, A. Coratti, G. Fabrizi, G. Battistuzzi, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 967–971.
- ²⁹⁰ O. Bertolini, S. Campestrini, V. Conte, G. Fantin, M. Fogagnolo, S. Maietti, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4804–4809.
- ²⁹¹ O. Bertolini, V. Conte, C. Chiappe, G. Fantin, M. Fogagnolo, S. Maietti, *Green. Chem.* **2002**, 94–96.
- ²⁹² S. Chandrasekhar, Ch. Narasimulu, V. Jagadeshwar, K. V. Reddy, **2003**, *44*, 3629–3630.
- ²⁹³ A. W. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1638–1641.
- ²⁹⁴ G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* **2000**, 1165–1166.
- ²⁹⁵ M. Herbert, E. Alvarez, D. J. Cole-Hamilton, F. Montilla, A. Galindo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5933–5935.
- ²⁹⁶ D. Betz, A. Raith, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 559–562.
- ²⁹⁷ A. A. Valente, Z. Petrovski, L. C. Branco, C. A. M. Afonso, M. Pillinger, A. D. Lopez, C. C. Romao, C. D. Nunes, I. S. Convalves, *J. Mol. Catal., A* **2004**, *218*, 5–11.
- ²⁹⁸ K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530–531.
- ²⁹⁹ K.-H. Tong, K.-Y. Wong, T. H. Chan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3423–3425.
- ³⁰⁰ K.-P. Ho, W.-L. Wong, L. Y. S. Lee, K.-M. Lam, T. H. Chan, K.-Y. Wong, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1970–1073.
- ³⁰¹ Z. Li, C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2069–2071.
- ³⁰² Z. Li, C.-G. Xia, M. Ji, *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 17–21.
- ³⁰³ K. A. Srinivas, A. Kumar, S. M. S. Chauhan, *Chem. Commun.* **2002**, 2456–2457.
- ³⁰⁴ H.-J. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, X.-S. He, X. Wang, X. Ding, *J. Mol. Catal., A* **2008**, *287*, 80–86.
- ³⁰⁵ C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* **2000**, 837–838.
- ³⁰⁶ K. Smith, S. Liu, G. A. El-Hiti, *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 95–101.
- ³⁰⁷ P. J. Dyson, T. J. Geldbach, *Metal Catalysed Reactions in Ionic liquids*, Springer, Dordrecht, 2005, 246 p.
- ³⁰⁸ K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287.
- ³⁰⁹ T. Yim, H. Y. Lee, H.-J Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean, Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1567–1572.
- ³¹⁰ H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.
- ³¹¹ J. Flanagan, D. P. Jones, W. P. Griffith, A. C. Skapski, A. P. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 20–21.
- ³¹² D. F. Flannigan, S. D. Hopkins, K. S. Suslick, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3513–3517.
- ³¹³ A. I. El-Makawy, S. M. Girgis, W. K. Khalil, *Mutat. Res.* **2008**, *657*, 105–110.

- ³¹⁴ C.P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- ³¹⁵ Y. T. Didenko, W. B. McNamara III, K. S. Suslick, *Nature* **2000**, *407*, 877–879.
- ³¹⁶ E. B. Flint, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6987–6992.
- ³¹⁷ K. S. Suslick, E. B. Flint, *Nature* **1987**, *330*, 553–555.
- ³¹⁸ R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker, A. K. Burrell, *Thermochim. Acta* **2009**, *491*, 118–120.
- ³¹⁹ C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2011.
- ³²⁰ M. A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A. S. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- ³²¹ J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296–5297.
- ³²² K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- ³²³ N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- ³²⁴ H. Olivier-Bourbigou, F. Hugues, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series, Dordrecht, 2002, 67–84.
- ³²⁵ A. Kotronarou, G. Mills, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 2420–2428.
- ³²⁶ P. W. Langvardt, *Acrylonitrile*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- ³²⁷ M. A. Ryashentseva, Y. A. Afanas'eva, K. M. Minachev, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1971**, *10*, 1215–1226.
- ³²⁸ K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 145–147.
- ³²⁹ R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker, A. K. Burrell, *Thermochim. Acta* **2009**, *491*, 118–120.
- ³³⁰ R. Katoh, K. Takahashi, *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 1126–1128.
- ³³¹ L. Berthon, S. I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, P. Moisy, *Dalton Trans.* **2006**, 2526–2534.
- ³³² A. Keppler, M. Himmerlich, T. Ikari, M. Marschewski, E. Pachomow, O. Hoeffft, W. Maus-Friedrichs, F. Endres, S. Krischok, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1174–1181.
- ³³³ Z. Kobus, E. Kusinska, *TEKA Kom. Mot. Energ. Roln.*, **2008**, *8a*, 71–78.
- ³³⁴ M. Toma, S. Fukutomi, Y. Asakura, S. Koda, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 197–208.
- ³³⁵ J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 223–229.
- ³³⁶ L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671–3677.
- ³³⁷ E. Gomez, N. Calvar, A. Dominguez, E. A. Macedo, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1324–1329.
- ³³⁸ C. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *Electrochem. Acta* **2009**, *54*, 4718–4725.

-
- ³³⁹ C. Betti, D. Landini, A. Maia, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1689–1695.
- ³⁴⁰ J. Schneider, R. Pflieger, S. I. Nikitenko, D. Shchukin, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 136–140.
- ³⁴¹ A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
- ³⁴² J. Liang, L. Min, H. An Kong, *Inorg. Chim. Acta*, *1990*, *178*, 59–65.
- ³⁴³ B. Legendre, J. Grenet, *Techniques de l'Ingénieur* **2010**, P1205, 29 p.

PUBLICATIONS ASSOCIÉES

[1] *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, publiée.

Facteur d'impact = 3,567 (2011)

Ultrasonics Sonochemistry 19 (2012) 390–394



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Ultrasonics Sonochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultsonch

Short Communication

Ultrasound and ionic liquid: An efficient combination to tune the mechanism of alkenes epoxidation

Gregory Chatel^{a,b}, Catherine Goux-Henry^b, Nathalie Kardos^a, Joel Suptil^a, Bruno Andrioletti^{b,*}, Micheline Draye^{a,*}^aLaboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, CISM, Campus scientifique, Le Bourget du Lac Cedex 73376, France^bInstitut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire (Equipe CASYEN), UMR-CNRS 5246, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment Curien (CPE), 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne Cedex 69622, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2011

Received in revised form 7 October 2011

Accepted 9 October 2011

Available online 20 October 2011

Keywords:

Epoxidation

Alkenes

Ionic liquids

Mn porphyrin

Ultrasound

ABSTRACT

In this proof of concept study, the advantageous properties of both $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaHCO}_3/\text{imidazole}/\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ oxidation system and MOPyrroNTf_2 ionic liquid have been combined under ultrasonic irradiation to give an exceptionally favorable environment for $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ catalyzed olefin oxidations. The results reveal the crucial role played by the ultrasonic irradiations that influence drastically the oxidation process. In MOPyrroNTf_2 and under ultrasonic irradiation, the mechanism probably involves an oxo-manganyl intermediate at the expense of the classical bicarbonate-activated peroxide route.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Utilization of hydrogen peroxide, H_2O_2 , as an oxidant has received much attention in the recent years because of its low environmental impact. In addition, it is reasonably cheap [1], safely storable [2] and generates water as only theoretical co-product [1]. Moreover, H_2O_2 is more accessible than other oxidizing agents such as organic peracids and organic hydroperoxides for liquid phase reactions and it advantageously exhibits a high active oxygen content [3]. However, it is a rather slow oxidizing agent in the absence of activators such as bicarbonate ions [4]. Accordingly, the use of bicarbonate-activated hydrogen peroxide system (BAP) was proven to be very versatile, allowing the epoxidation of both lipophilic and hydrophilic alkenes [1a].

Olefin epoxidation, catalyzed by iron or manganese metalloporphyrin complexes [5], constitutes a milestone in the rapid evolution of this research area including in a chiral form [6]. Recently, the combination of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaHCO}_3/\text{imidazole}/\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ has been proposed in the literature for the selective oxidation of olefins [7]. However, in the latter report, one cannot exclude an important contribution of the metal-free BAP process, as it has been shown

that a combination of hydrogencarbonate and H_2O_2 (10 equiv.) allows the epoxidation of variously substituted alkenes with conversions ranging from 20% to 90% [1a]. In addition, most reactions were carried out in a volatile, often toxic organic solvent and bleaching of the catalyst was observed.

In the recent years, the use of ionic liquids has become a topic of much interest. Their application as reaction media for a wide variety of synthetic processes is an area of intense research and new approaches involving ionic liquids are proposed for catalyst separation and recycling [8]. Ionic liquids display many interesting properties which make them very attractive for catalysis. In these almost vapourless, air and moisture stable solvents, polar or ionic catalysts can be immobilized without any post-functionalization, allowing easy recycling.

Ultrasound-promoted synthesis has attracted much attention during the past few decades. The most successful applications of ultrasound were found in the field of heterogeneous chemistry involving solids and metals. In fact, ultrasound is known to enhance some processes [9] through a physical phenomenon called cavitation, which is the formation, growth and collapse of bubbles in an elastic liquid. By imploding, these bubbles create locally high pressure (up to 1000 bar) and temperature (up to 5000 K) that lead to high-energy radical mechanisms but also generate some interesting physical effects [10]. Thus, the enhancement of catalyst activity by low frequency ultrasonic irradiation (e.g. $f = 20$ kHz) is due to (1) the improvement of mass transfer between the liquid

* Corresponding authors. Tel.: +33 (0)472 446 264; fax: +33 (0)472 448 160 (B. Andrioletti), tel.: +33 (0)479 758 859; fax: +33 (0)479 758 674 (M. Draye).

E-mail addresses: bruno.andrioletti@univ-lyon1.fr (B. Andrioletti), micheline-draye@univ-savoie.fr (M. Draye).

1350-4177/\$ - see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ultsonch.2011.10.007

[2] Journal of Catalysis, 2012, publiée.

Facteur d'impact = 6,002 (2011)

Journal of Catalysis 291 (2012) 127–132



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat**H₂O₂/NaHCO₃-mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf₂-based ionic liquids and under ultrasound**Gregory Chatel^{a,b}, Catherine Goux-Henry^b, Anaïs Mirabaud^a, Thomas Rossi^a, Nathalie Kardos^a, Bruno Andrieu^{b,*}, Micheline Draye^{a,*}^a Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, CISM, Campus scientifique, Le Bourget du Lac Cedex 73376, France^b Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire (Équipe CASYEN), UMR-CNRS 5246, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment Curien (CPE), 43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne Cedex 69622, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2012

Revised 18 April 2012

Accepted 19 April 2012

Available online 23 May 2012

Keywords:

Epoxidation

Ionic liquids

Ultrasound

Enantioselective catalysis

Mn-porphyrin

ABSTRACT

The bicarbonate-activated peroxide (BAP) system has been shown to constitute an excellent and versatile combination for the epoxidation of olefins. Herein, we demonstrate that the benign H₂O₂/NaHCO₃ oxidative combination can be used for the enantioselective epoxidation of olefins using a chiral manganese porphyrin as a catalyst. This unprecedented result was made possible by the use of an ionic liquid with ultrasound, which leads to the activation of Mn-porphyrin catalysis.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The epoxidation of olefins catalyzed by iron or manganese metalloporphyrins [1] has received much attention in the rapid development of their area of research, particularly that related to enantioselective catalysis [2]. The combination of H₂O₂/NaHCO₃/imidazole/Mn(TPP)OAc (TPP: tetraphenyl porphyrin) has been proposed in the literature for the selective oxidation of olefins [3]. Epoxidation of lipophilic alkenes using hydrogen peroxide with manganese sulfate in an imidazolium-based ionic liquid has been also described [4].

Recently, we proposed that the H₂O₂/NaHCO₃/imidazole/Mn(TPP)OAc catalytic system proceeds via the Mn(TPP)OAc porphyrin rather than the classical bicarbonate-activated peroxide (BAP) [5] when the epoxidation reaction is carried out in an ionic liquid under ultrasonic activation [6]. In addition, this smart combination (1) prevents the metalloporphyrin from fast bleaching by immobilization in the ionic liquid phase and (2) improves the mass transfer of the biphasic system (hydrophobic ionic liquid and H₂O₂ (30%) aqueous phase), hence increasing the kinetics of the reaction (1 h versus 5 h in classical conditions). We proposed that the short-

er reaction time may be attributed to the action of ultrasound that favors the fast degradation of the transient oxidant active peroxy-monocarbonate intermediate allowing a fast epoxidation via the porphyrin complex (Fig. 1).

In the present article, we clearly demonstrate our prior hypothesis [6]. Indeed, when using a chiral metalloporphyrin, the chiral epoxide is detected in up to 40% enantiomeric excess. This observation clearly indicates that the mechanism involves the porphyrin catalyst. In addition, we demonstrate for the first time that enantioselective oxidation can be carried out in ionic liquids under ultrasound activation, using NaHCO₃/H₂O₂ as terminal oxidant.

In the recent years, the use of ionic liquids as reaction medium has attracted much attention. Indeed, these ionic solvents display interesting properties that could be used for the advantageous replacement of volatile organic solvents (low vapor pressure, air and moisture stabilities, high polarity, etc.). In addition, ionic liquids have been shown to allow an easier separation of catalyst and an easier recycling, by immobilizing the catalyst without the need for any post-functionalization [7]. Recently, Jessop reviewed the uses of ionic liquids in research: almost half of the papers dealing with the various class of solvent published in the "Green Chemistry" journal in 2010 concern ionic liquids [8]. However, ionic liquids can not be considered as "green solvents" in terms of suspected toxicity [9] or in terms of number of steps and importance of energy consumption [10] during their synthesis. In this context,

* Corresponding authors. Fax: +33 (0)472 448 160 (B. Andrieu), fax: +33 (0)479 758 674 (M. Draye).

E-mail addresses: bruno.andrieu@univ-lyon1.fr (B. Andrieu), micheline.draye@univ-savoie.fr (M. Draye).

0021-9517/\$ - see front matter © 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.016>

[3] *Journal of Hazardous Materials*, 2012, publiée.

Facteur d'impact = 4,173 (2011)

Journal of Hazardous Materials 215–216 (2012) 40–48



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



Correlating the structure and composition of ionic liquids with their toxicity on *Vibrio fischeri*: A systematic study

Sylvie Viboud^a, Nicolas Papaiconomou^b, Aurélien Cortesi^a, Grégory Chatel^b,
Micheline Draye^b, Dominique Fontvieille^{a,*}

^a Laboratoire CARTEL, UMR INRA 42, CISM, Université de Savoie, 73376 Le Bourget-du-Lac Cedex, France

^b Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, CISM, Université de Savoie, 73376 Le Bourget-du-Lac Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2011

Received in revised form 12 January 2012

Accepted 8 February 2012

Available online 24 February 2012

Keywords:

Ionic liquids

Toxicity

Vibrio fischeri

EC₅₀

ABSTRACT

A systematic screening of the toxicity of ionic liquids (IL) towards *Vibrio fischeri*, a bioluminescent marine bacteria generally used in ecotoxicological bioassays, was carried out. The objectives of this work were to find hydrophilic or hydrophobic low toxicity IL and to investigate structure–toxicity relationship of IL. Toxicity of 54 IL to *V. fischeri* have been measured, some referring to new IL based on quinuclidinol or tropinol and some to generic IL (i.e., imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium or piperidinium). For 47 of them, toxicity values have not been reported elsewhere. Water-soluble IL containing hydrophilic anions halide, thiocyanate, dicyanamide, trifluoromethanesulfonate were studied. Some IL were found to exhibit very low toxicity towards *V. fischeri*. Hydrophobic IL based on bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, tetrafluoroborate tetraphenylborate and tetracyanoborate were also studied. Toxicity was measured in a consistent way starting from aqueous solutions saturated with IL. The least toxic hydrophobic IL found in this study was [EMIM][B(CN)₄]. A multifactorial analysis was found to be convenient for finding relevant structure parameters influencing the toxicity of IL. From this analysis, the planarity of the cation ring appeared to be a relevant parameter. Finally, good linear correlations were found when toxicity of IL was plotted either against the number of aliphatic carbons surrounding a pyridinium cation or the total number of carbons of a cation.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (IL) are molten salts exhibiting melting points below 100 °C and composed with large organic cations and organic or inorganic anions. Because they exhibit very low vapour pressure, high thermal stability, high liquid range and relatively low viscosity, IL are currently seen as promising candidates to replace classical volatile organic compounds (VOC). Numerous studies report synthesis [1,2], properties characterization [3–5] and applications of IL to various fields of chemistry [6–11]. Considering their physico-chemical properties, they have often been referred to as “green” solvents. On the other hand, recent publications highlight their potential toxicities to the environment [12–15]. A very recent critical review has underlined the necessity of extensive and systematic studies, in order to better understand the toxicity of IL [16].

Until now, several studies have shown that even at low concentrations (10^{−5} M) most common IL (i.e., IL containing imidazolium or pyridinium cations) exhibit a clear toxic effect to many living organisms such as bacteria [17], human cells [18], algae [19] or

freshwater snails [20]. Only few papers report toxicity of other IL families such as those containing pyrrolidinium, piperidinium, morpholinium or phosphonium cations [21]. The way the composition of an IL (i.e. cation, anion, and alkyl chain length) influences toxicity is not yet established in a definitive way.

Some applications of IL deal with the extraction of pollutants from wastewater [22]. Such processes require IL that are sufficiently hydrophobic to form a biphasic system with water. Since the solubility in water for such IL ranges between 100 and 10,000 mg L^{−1} [23–25], this involves a potential dissemination of IL in aqueous effluents [26–29]. Besides, they can also contaminate soils through sediment deposition or bio-accumulate in living organisms. In such cases, the balance between biodegradability and toxicity can become a key factor to determine whether an IL will be harmful to the environment.

The main objective of this work was to gain further insight into the structure–toxicity relationship of IL dissolved in an aqueous phase. To that end, a systematic study on the toxicity of IL towards *Vibrio fischeri*, a well-known bioluminescent marine bacteria widely used in ecotoxicological bioassays, was carried out. The influence of three main components, namely the cation ring, the alkyl chain and the anion on the toxicity of IL was studied. The influence of cations on toxicity was examined for IL containing a

* Corresponding author. Tel.: +33 0 479758863; fax: +33 0 479758777.
E-mail address: dfont@univ-savoie.fr (D. Fontvieille).

[4] **Electrochemistry Communications, 2012, publiée.**

Facteur d'impact = 4,859 (2011)



Template-free electrodeposition of tellurium nanostructures in a room-temperature ionic liquid

Jonathan Szymczak ^{a,*}, Sophie Legeai ^{a,*}, Sebastien Diliberto ^a, Sylvie Migot ^a, Nicolas Stein ^a, Clotilde Boulanger ^a, Gregory Chatel ^b, Micheline Draye ^b

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198, Université de Lorraine, CNRS, 1 Boulevard Arago 57078 Metz, France

^b Université de Savoie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, 73376 Le Bourget-du-Lac, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 July 2012

Received in revised form 3 August 2012

Accepted 9 August 2012

Available online 18 August 2012

Keywords:

Electrodeposition

Nanowires

Template-free

Tellurium

Ionic liquid

ABSTRACT

We report template-free electrodeposition of tellurium (Te) 1D nanostructures at moderate temperature ($\leq 100^\circ\text{C}$), using a piperidinium-based ionic liquid mixture: 1-ethyl-1-octylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: 1-ethyl-1-octylpiperidinium bromide (EOPipTFSI:EOPipBr). Single crystalline nanowires were obtained, with diameter ranging from 30 nm to 200 nm depending on experimental conditions. A preferential growth was observed along the [001] direction. The presence of bromide is necessary for the growth of nanowires. The temperature plays also a major role: the crystallinity of Te nanowires is improved by increasing temperature, whereas more homogeneous size distribution is observed at lower temperature.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tellurium (Te) and its alloys present interesting physical properties (electric, thermal, optoelectronic) and are used in many applications: photoconductors [1], piezoelectric [2] and thermoelectric devices [3]. At the nanoscale, Te and its compounds are more efficient compared to bulk materials [4–6]. Te-alloy nanostructures are obtained in most cases from Te nanowires, synthesized using chemical routes (solvo/hydrothermal [7,8], microwave-assisted synthesis [9]), or physical route [10]. However, these techniques either involve complex processes (high temperature, high vacuum) or have a low efficiency. Template-assisted electrodeposition is a low-cost technique for the elaboration of nanowires at moderate temperature, using anodic aluminum oxide (AAO) or polycarbonate membranes. Zhao synthesized Te nanowires using an AAO membrane [11]. However, nanowires are embedded in the template that limits their further applications and a template-free synthesis would be more convenient. Te nanowires were obtained by She without any template from a KOH aqueous solution containing 10 mM TeO_3^{2-} [12], but the solubility of Te(IV) in water is low, limiting the growth rate ($1\text{--}2\ \mu\text{m/h}$) [13].

We report here the template-free synthesis of single crystalline Te nanowires in a 1-ethyl-1-octylpiperidinium ionic liquid mixture (EOPipTFSI:EOPipBr). Ionic liquids (ILs) present interesting properties for electrodeposition purposes (good electrical conductivity

without supporting electrolyte, large electrochemical windows). Their high thermal stability (up to 250°C) could lead to the electrosynthesis of highly crystalline materials without post-annealing treatment. Finally, metallic precursors can reach high solubility values [14]. This represents a great advantage for Te deposition compared to aqueous media in which the highest concentration ever reported is 80 mM [15]. The solubility of Te(IV) depends on the IL: Lin [16] reported the low solubility of TeCl_4 in the $\text{ZnCl}_2\text{:EMICl}$ melt even above 80°C (50 mM) but here in EOPipTFSI:EOPipBr, Te(IV) concentration reaches 220 mM for a 50:50 (mol:mol) ratio. Bromides probably form complexes with Te(IV) , leading to an increase of TeCl_4 solubility as bromides concentration increases. According to literature, Te(IV) forms stable complex anions with halogenide ions [17].

Few reports deal with Te electrochemistry in ILs. Jeng [17] studied Te electrodeposition in the mixture 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride: AlCl_3 . However, poorly adherent deposits were obtained.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

TeCl_4 (99%, Alfa Aesar) was used as Te precursor. EOPipTFSI and EOPipBr were synthesized according to [18] and placed in the glove box for 1 week before use to make water/oxygen contents as low as possible.

Ethylpiperidine (Aldrich, 99%), bromooctane (Aldrich, 99%), acetonitrile (Aldrich, 99%), dichloromethane (Aldrich, 99%) and ethylacetate

* Corresponding author. Tel.: +33 387 315 463; fax: +33 387 315 460.
E-mail address: sophie.legeai@univ-metz.fr (S. Legeai).

[5] *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, publiée.

Facteur d'impact = 1,693 (2011)

Ultrasonic Properties of Hydrophobic Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids

Gregory Chatel,^{†,‡} Laurent Leclerc,[§] Emmanuel Naffrechoux,[†] Corine Bas,[§] Nathalie Kardos,[†] Catherine Goux-Henry,[‡] Bruno Andrioletti,^{*,‡} and Micheline Draye^{*,†}

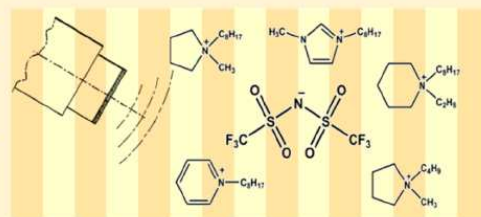
[†]Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Campus scientifique, Le Bourget du Lac Cedex, 73376, France

[‡]Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire (CASYEN), UMR-CNRS 5246, Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment Curien (CPE), 43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne Cedex, 69622, France

[§]LEPMI, UMR 5279, CNRS—Grenoble INP—Université de Savoie—Université J. Fourier, Bât. IUT, Campus scientifique, Le Bourget du Lac Cedex, 73376, France

Supporting Information

ABSTRACT: Energy conversion in sonochemistry is known to be an important factor for understanding the mechanism of chemical reactions. However, ultrasound characteristics are dependent on the physical properties of the liquid medium. This work describes specific heat capacities (c_p) of five hydrophobic bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids ([C₈mpyrr][NTf₂], [C₄mpyrr][NTf₂], [C₈epip][NTf₂], [C₈mim][NTf₂], [C₈mpy][NTf₂]) and, for the first time, the acoustic power when they are submitted to ultrasound at two selected electric powers. The behavior of ultrasound in ionic liquids is then compared to the one in water. Despite the difference in c_p values, the measured acoustic powers are very similar for both media. Indeed, ionic liquids heat up faster than water, and this can lead to interesting effects when using ionic liquids as solvents in organic chemistry.



INTRODUCTION

Ultrasound-promoted synthesis has attracted much attention during the past few decades. Indeed, ultrasound is known to enhance some processes through a physical phenomenon called acoustic cavitation which is the formation, growth, and collapse of micrometer-sized bubbles when a pressure wave of sufficient intensity propagates through an elastic liquid.^{1,2} By imploding, these bubbles create locally extreme temperatures and pressures that lead to high-energy radical reactions but also generate some interesting physical effects.^{3,4}

The use of sonochemistry has grown up in the recent years, resulting in a significant body of empirical research. Indeed, the effect of ultrasound on the chemical reaction is dependent on a large number of sonochemical parameters.⁵ Masson and Cordemans de Meulenaer have given 10 recommendations/steps for the optimization of ultrasonic processes.⁶ In reality, it is very difficult to reproduce ultrasound-promoted experiments reported in the literature because of the lack of precise data on ultrasonic experimental conditions. In most cases, the use of ultrasound is shown to improve reactions yield and kinetics, to reduce particle size, and so forth, but few or none acoustic experimental details are accurately given. Therefore, the involvement of ultrasound in these modifications is not systematically and rigorously demonstrated. Traditionally, in a typical protocol in silent conditions, information related to the

activation mode (stirring means) is not precisely described. However, to reproduce experiments, the use of ultrasound requires detailing the sonochemical parameters. In this work, we describe some important parameters of the sonochemistry, classically given in water.

In the recent years, the use of ionic liquids has become a topic of much interest. Their application as reaction media for a wide variety of synthetic processes is an area of intense research, and new approaches are proposed for catalyst separation and recycling. Ionic liquids display many interesting properties which make them very attractive for catalysis.^{7–11} In these almost vaporless, air- and moisture-stable solvents, polar or ionic catalysts can be immobilized without any post-functionalization, allowing easy recycling. We recently reported a smart epoxidation of olefins under ultrasound and in ionic liquid media.¹² We then demonstrated the efficiency of their combination for enantioselective oxidation of olefins using a chiral manganese porphyrin.¹³ However, the study of the recycling of the catalytic system drove us to investigate the effects of ultrasound on ionic liquids. The literature displays only Suslick's studies about sonochemistry and sonolumines-

Received: April 17, 2012

Accepted: October 11, 2012

Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible

Résumé :

Dans le contexte actuel du développement durable, l'industrie chimique, souvent montrée du doigt par les institutions et le grand public pour son impact négatif sur l'Homme et l'environnement, doit développer des voies de synthèse compétitives et plus éco-compatibles. La préparation d'époxydes à partir d'oléfines représente aujourd'hui un enjeu essentiel du point de vue de la production d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique.

Basé sur les nombreuses études publiées dans la littérature, ce travail de thèse a eu pour objectif d'étudier le potentiel des liquides ioniques, solvants novateurs aux propriétés uniques, et des ultrasons de puissance, méthode non conventionnelle d'activation, pour l'époxydation d'oléfines catalysée par des porphyrines métallées. Les protocoles expérimentaux de synthèse des liquides ioniques sélectionnés ont été améliorés au regard des principes de la chimie verte et évalués par des indicateurs spécifiques. Ensuite, les mécanismes des réactions d'époxydation ont été mis en évidence grâce à l'utilisation de porphyrines chirales et à l'étude des paramètres sonochimiques en milieu liquide ionique. Finalement, la stabilité des liquides ioniques sous irradiation ultrasonore a été étudiée ; ainsi, leurs produits de dégradation et leurs mécanismes de formation ont été identifiés.

Mots-clés : liquides ioniques ; ultrasons ; époxydation ; porphyrine ; catalyse ; chimie verte.

Ionic liquids and ultrasound assisted epoxidation of olefins: a green and synergic combination

Abstract:

In the current context of sustainable development, the chemical industry, often pointed at by the institutions and the general public for its negative impact on humans and the environment, needs to develop more competitive and more eco-friendly synthetic routes. The preparation of epoxides from olefins is today a critical issue in terms of production of key intermediates for the chemical industry.

Based on numerous studies published in the literature, this PhD thesis has aimed at investigating the potential of ionic liquids, innovative solvents with unique properties, and power ultrasound, unconventional method of activation, for the epoxidation of olefins catalyzed by metalloporphyrins. The experimental protocols used for the synthesis of the selected ionic liquids have been improved according to the principles of green chemistry and evaluated by specific indicators. Then, the mechanisms of epoxidation reactions have been evidenced thanks to the use of chiral porphyrins and the study of sonochemical parameters in ionic liquids medium. Finally, the stability of ionic liquids under ultrasonic irradiation has been studied. Their degradation products and their formation mechanisms have been identified.

Keywords: ionic liquids; ultrasound; epoxidation; porphyrin; catalysis; green chemistry.